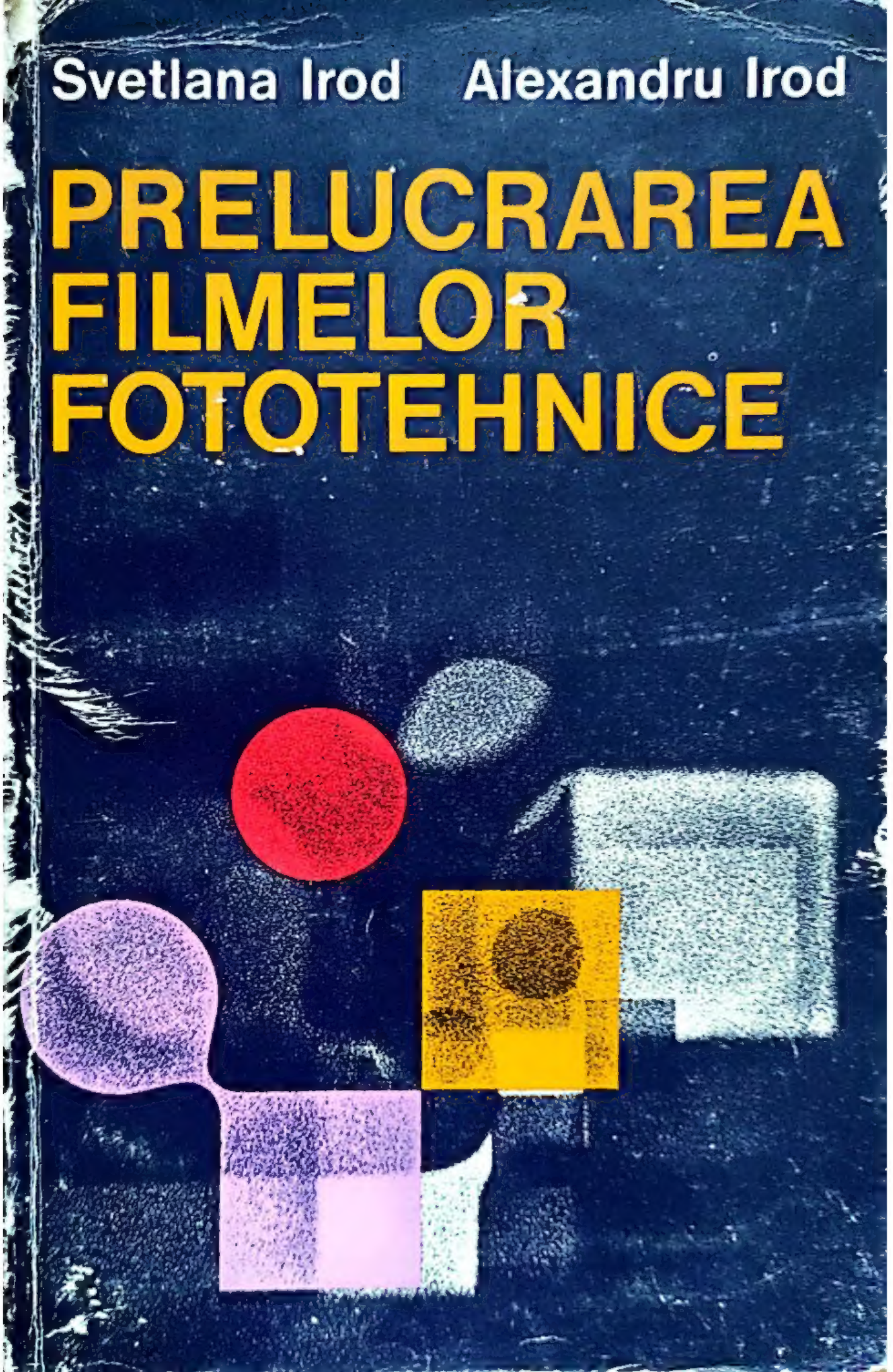


Svetlana Irod Alexandru Irod

PRELUCRAREA FILMELOR FOTOTEHNICE



Ing. SVETLANA IROD ● Dr. ing. ALEXANDRU IROD

PRELUCRAREA FILMELOR FOTOTEHNICE



Editura tehnică
București

CUPRINS

INTRODUCERE	7
1. FILMELE FOTOTEHNICE	9
1.1. Structura filmelor	10
1.2. Tipuri de filme și hirtii fototehnice	18
Bibliografie	20
2. DIFUZIA ÎN MEDII ADSORBANTE	22
2.1. Deducerea parametrilor care controlează difuzia	23
2.2. Posibilități experimentale pentru controlul difuziei	29
Bibliografie	37
3. DEVELOPAREA	40
3.1. Formarea imaginii latente	41
3.1.1. Fotoconductibilitatea	41
3.1.2. Fotoliza	48
3.1.3. Mecanismele de formare a imaginii latente	54
3.1.4. Caracteristicile imaginii latente	64
3.2. Formarea imaginii vizibile	67
3.2.1. Reacția de dezvoltare	68
3.2.2. Mecanismul dezvoltării	79
3.2.2.1. Difuzia revelatorului în strat	79
3.2.2.2. Adsorbția agenților de dezvoltare	87

3.2.2.3. Transferul electronilor	91
3.2.2.4. Formarea depozitului de argint	93
3.3. Cinetica dezvoltării	96
3.3.1. Densitatea optică	97
3.3.2. Sistemul de corelare a densității optice	101
3.3.2.1. Curba caracteristică	101
3.3.2.2. Activitatea revelatorului	104
3.3.2.3. Contrastul	107
3.3.2.4. Consumul de revelator	115
3.3.2.5. Puterea de rezoluție, uniformitatea înne- gririi	119
3.3.2.6. Condițiile de mediu	123
3.4. Componentii revelatorului	126
3.4.1. Agenții de dezvoltare	127
3.4.2. Componentii de conservare	148
3.4.3. Componentii alcalini	150
3.4.4. Componentii antivoal	152
3.4.5. Alți componente	156
3.5. Tipuri de revelatori — Rețete	159
3.5.1. Revelatori lith	159
3.5.2. Revelatori liniari și semiton	161
Bibliografie	176
4. FIXAREA	183
4.1. Solubilizarea halogenurilor de argint	183
4.1.1. Produsul de solubilitate	183
4.1.2. Compușii argintului cu tiosulfatul	186
4.2. Mecanismul fixării	190
4.2.1. Reacțiile de clarificare în emulsia filmului	191
4.2.2. Dinamica gonflării stratului de emulsie	192
4.2.3. Viteza de fixare	194
4.3. Factorii de influență în fixare	198
4.3.1. Compoziția fixatorului	198
4.3.1.1. Ionul tiosulfat	199
4.3.1.2. Componentii acizi și de conservare	207
4.3.1.3. Componentii de tanare	209
4.3.1.4. Epuizarea fixatorului	212

4.3.1.5. Regenerarea fixatorului	219
4.3.1.6. Recuperarea argintului	222
4.3.2. Factorii de mediu	232
4.3.2.1. Temperatura	232
4.3.2.2. Agitarea	236
4.4. Rețete de fixatori	240
Bibliografie	250
5. SPĂLAREA	253
5.1. Urmele de reziduuri chimice în film	254
5.1.1. Determinarea urmelor de reziduuri	254
5.1.2. Plenitudinea operației de spălare	256
5.2. Cinetica spălării filmelor	261
5.2.1. Echilibrul gomflării	262
5.2.2. Influența compoziției chimice a băilor anterioare	266
5.2.3. Influența compoziției apei	275
5.2.4. Alți factori de influență	281
5.3. Ape reziduale foto	284
5.3.1. Compoziția apelor reziduale	284
5.3.2. Reducerea gradului de poluare	286
Bibliografie	294
6. OPERAȚII AUXILIARE	296
6.1. Slăbirea	296
6.1.1. Tipuri de slăbire	297
6.1.2. Factori de influență ai slăbirii	299
6.1.3. Mecanismul reacției de slăbire	303
6.1.4. Slăbirea filmelor cu raster	308
6.1.5. Practica folosirii slăbitorilor	311
6.1.5.1. Rețete de slăbitori	313
6.1.5.2. Indicații practice de lucru	317
6.2. Întărirea	324
6.2.1. Tipuri de întărire	325
6.2.2. Mecanismul operației de întărire	328
6.2.2.1. Întărirea de tip chimic	328
6.2.2.2. Întărirea de tip fizic	335
6.2.3. Practica folosirii întăritorilor	336
6.2.3.1. Rețete de întăritori	336
6.2.3.2. Indicații practice de lucru	337

6.3. Retușul mecanic	338
Bibliografie	339
7. USCAREA	340
7.1. Cinetica uscării	340
7.2. Variația densității optice a filmului după uscare . .	345
7.3. Variația dimensională după prelucrare	348
Bibliografie	354
8. PRELUCRĂRI SPECIALE	355
Bibliografie	362
9. MIJLOACE DE PRELUCRARE	363
9.1. Laboratorul de preparări	364
9.2. Atelierul de prelucrare a filmelor	376
9.2.1. Prelucrarea manuală	377
9.2.2. Prelucrarea automată	379
9.3. Protecția muncii	388
Bibliografie	391

INTRODUCERE

Materialele fotosensibile, depășind stadiul de folosire exclusivă în „reținerea” evenimentelor cotidiene sau în cercetarea științifică, au cunoscut în ultimele decenii o diversificare deosebită extinzându-și aplicabilitatea în industrii care, astăzi, nu pot fi concepute fără aportul materialelor de fotoreproducere.

Dintre acestea ponderea cea mai mare o dețin filmele fototehnice cu săruri de argint, folosite în industria poligrafică pentru reproducerea originalilor alb-negru sau color. Destinații similare ale filmelor fototehnice sînt legate de obținerea: circuitelor imprimate în industria electronică; imprimatelor pe o gamă largă de suporturi (textile, ceramică, metal, lemn, cauciuc, sticlă etc.) prin procedeele serigrafic, flexografic; textelor obținute în mașinile de fotoculegere; negativelor radiografice, în medicină; metalografiilor etc.

Prelucrarea filmelor fototehnice, prin procesele fizico-chimice de developare, fixare, spălare, uscare și auxiliare, este unul dintre factorii importanți în standardizarea tehnologiilor de fotoreproducere care justifică atenția deosebită ce i s-a acordat în ultimele două decenii.

Lucrarea de față, prin detalierea proceselor de prelucrare, completează cărțile de tehnologie a fotore-

producerii și cuprinde o sinteză a cunoștințelor actuale în domeniul prelucrării filmelor fototehnice pentru aplicațiile industriale amintite. Cartea are la bază lucrările de cercetare și de practică a prelucrării filmelor publicate în revistele științifice și tehnice, cărți, prospecte tehnice și alte publicații precum și practica cercetării aplicative acumulată de autori în ultimii 10 ani.

S-a încercat prezentarea unitară a mecanismelor proceselor elementare de transfer și chimice în prelucrarea emulsiilor fotosensibile și corelarea cu efectele observate în practică. Aceasta a necesitat pe de o parte selectarea cunoștințelor care sînt în general acceptate de specialiști și pe de altă parte prezentarea acestora într-o formă unitară accesibilă. Cele 9 capitole, dimensionate în raport cu importanța aspectelor tratate, cuprind următoarele: prezentarea sumară a structurii și tipurilor de filme și hîrtii fototehnice; metode analitice și experimentale pentru determinarea parametrilor difuziei în mediile adsorbante gomflabile; mecanismele proceselor de dezvoltare, fixare, spălare, uscare și auxiliare precum și mecanismele reacțiilor chimice ce le însoțesc: cinetica proceselor de prelucrare și factorii de influență; tipurile de soluții pentru prelucrare și rețete; prelucrări speciale; mijloace de prelucrare și protecția muncii. Lucrarea este însoțită de un bogat material ilustrativ format din grafice, microfotografii, fotografii, scheme etc.

Așa cum apare cartea, autorii sînt conștienți că volumul limitat avut la dispoziție nu a permis decît o prezentare adeseori sumară a multiplelor aspecte ridicate de domeniul analizat și de asemenea că tratarea acestuia se putea face și în multe alte feluri.

Mulțumim și pe această cale colegilor din Laboratorul central de cercetări poligrafice care au fost alături de noi și ne-au sprijinit în realizarea acestei cărți.

Ing. SVETLANA IROD și dr. ing. ALEXANDRU IROD

1.

FILMELE FOTOTEHNICE

Filmele, hîrtille și plăcile fotosensibile se caracterizează prin aceea că au în structura lor un strat al cărui componenți suferă transformări chimice sub influența radiațiilor electromagnetice din spectrul vizibil și o anumită parte a spectrului invizibil.

Printre acestea se numără filmele și hîrtille fototehnice sensibile în domeniul vizibil cu aplicații strict industriale, capitolele următoare referindu-se în special la prelucrarea filmelor fototehnice destinate fotoreproducerii în alb-negru a originalelor transparente sau opace de toate tipurile. Cu alte cuvinte, filmele fototehnice folosite în concordanță cu tehnologiile de fotoreproducere constituie o verigă între originalul transparent sau opac, alb-negru sau policrom, liniar sau în semitonuri și tiparul realizat pe mașinile de imprimare. Îndreptarea atenției în special spre filmele fototehnice este justificată de faptul că tehnologiile actuale de fotoreproducere industrială folosesc aproape în exclusivitate filmele și numai ocazional (fotoculegere) hîrtille fototehnice.

Filmele și hîrtille color, duplicatele color, servesc la obținerea de originale prin mijloace specifice fotografiei color pentru amatori și nu se încadrează în domeniul considerat de această carte.

În continuare se va face numai o prezentare sumară a compoziției filmelor (subcapitolul 1.1) strict ne-

cesară înțelegerii următoarelor capitole (acolo unde va fi cazul revenindu-se cu detalii) și o clasificare a filmelor și hîrtilor fototehnice în funcție de destinația și modul de prelucrare a acestora (subcapitolul 1.2).

1.1. STRUCTURA FILMELOR

Calitatea filmelor fototehnice este determinată în principal de emulsia fotosensibilă, dar comportamentul pe durata depozitării, expunerii, prelucrării și folosirii conform destinației, depinde de întreaga sa structură.

Filmul fototehnic este format (fig. 1.1.) dintr-un suport transparent și dintr-un strat de emulsie fotosensi-

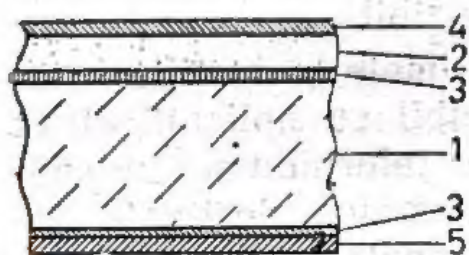


Fig. 1.1. Structura filmelor fototehnice:

1 — suport; 2 — emulsie fotosensibilă; 3 — strat de legătură; 4 — strat de protecție; 5 — strat antihalo și anticurbare.

bilă care se prinde de suport printr-un strat de legătură fiind protejat în exterior de un strat de protecție; pe partea opusă se află stratul antihalo, legat de suport prin intermediul unui strat de legătură sau direct.

Suportul filmului este format dintr-o compoziție ce conține poliacetat de celuloză sau poliester. Primul are un domeniu de folosire restrîns datorită instabilității dimensionale; cel de al doilea tip, foarte stabil dimensional, intră în compoziția majorității filmelor fototehnice.

Stratul de legătură format din acetat sau azotat de celuloză asigură prinderea emulsiei fotosensibile de suport. Tratamente speciale de natură fizică efectuate la suprafața suportului de poliester îmbunătățesc aderența.

Stratul de protecție este alcătuit din gelatină puternic tanată. Are rolul de a preveni deteriorările

mecanice ale stratului de emulsie (zgîrieturi), formarea și acumularea electricității statice la frecare în timpul manipulării ce ar avea ca efect impresiunea emulsiei prin descărcări electrice locale, accesul direct necontrolat al revelatorului la stratul de emulsie, formarea inelelor Newton.

Stratul antihalo are drept scop înlăturarea fenomenului de „halo” ce constă în impresiunea parazită, efectuată de multiplicarea unei singure raze de lumină prin reflexia pe fețele suportului, precum și înlăturarea fenomenului de curbare. Stratul antihalo, format în principal din gelatină și coloranți, reține prin absorbție razele de lumină ce depășesc suportul filmului. Se diminuează astfel lățirea detaliilor fine prin formarea aureolelor în jurul contururilor reale. În timpul prelucrării, stratul antihalo devine transparent.

Stratul de emulsie fotosensibilă este format din cristale de halogenură de argint dispersate într-un mediu coloidal și dintr-un amestec complex de compuși chimici într-o rețetă bine studiată, astfel încît să asigure caracteristicile dorite ale fiecărui tip de film în parte [1]. Acest strat este determinant pentru destinația și calitatea unui film.

1) Mediul coloidal consacrat și cel mai folosit pentru emulsiile fototehnice este gelatina, deși în ultimii ani s-a reușit înlocuirea acesteia cu un produs de sinteză, alcoolul polivinilic.

Gelatina folosită pentru prepararea emulsiilor se obține printr-un procedeu de degradare a collagenului din pielea animală sau oase [2]. Extracția se face prin hidroliza collagenului pe cale alcalină (de obicei cu lapte de var), acidă (de obicei soluție 3% HCl) sau prin alte procedee. Gelatina este o polipeptidă cu masa moleculară între 15 000 și 75 000 și formula generală:



din care s-au identificat peste 20 aminoacizi. Dintre aceștia în proporție mai mare sînt glicocolul, prolina și oxiprolina. Comportamentul fotografic al emulsiei fotosensibile depinde mult de structura gelatinei, iar aceasta este influențată de metoda de extracție, de materie primă (partea corpului, vîrstă, felul animalului etc.) de gradul de purificare etc. O importanță mare în acest sens o au și impuritățile de origine organică și minerală provenite prin hidroliză. Grupele de substanțe care influențează comportamentul fotografic al gelatinei sînt: întîrziatorii maturației fizice, acceleratorii maturației chimice, reducătorii, inhibitorii de voal, sensibilizatorii cu sulf, desensibilizatorii modificatori de contrast. Dintre acestea, întîrziatorii maturației fizice de tipul histidinei, argininei, frînează creșterea cristalelor de halogenură pe seama celor mai mici în timpul preparării emulsiei fotosensibile și au un efect favorabil în cazul emulsiilor de clorură de argint, iar acceleratorii maturației chimice sub formă de combinații organice cu sulf (tiouree, sulfocianuri, tiosina-mină, tiosulfați) produc dezvoltarea centrilor de sensibilitate pe cristalele de halogenură de argint [3.4]. Pentru controlul procesului de maturație fizică-chimică și al comportamentului fotografic se practică procedeul de desensibilizare (inertizare) a gelatinei prin adsorbția și oxidarea impurităților active, urmată de resensibilizarea în limitele dorite cu compuși de sulf.

Proprietățile fizice specifice gelatinei se referă în principal la gomflarea (creșterea volumului) în contact cu soluțiile apoase, la formarea de gel prin răcirea unei soluții viscoase de gelatină topită obținută prin ridicarea temperaturii peste punctul de înmuiere [6]. Gomflarea se datorează trecerii gelatinei sub forma unei rețele de miceli înconjurate de faza lichidă. Efectul soluțiilor asupra gomflării este diferit în funcție de natura și concentrația anionilor și cationilor, pH, gradul de tanare și grosimea stratului de gelatină de-

pus etc. Gelifierea și punctul de înmulere* sînt proprietăți importante pentru diferențierea gelatinelor, acesta din urmă reprezentînd și o caracteristică tehnică a emulsiilor legată de posibilitatea prelucrării mecanice și la temperatură ridicată a filmelor.

Proprietățile chimice ale gelatinei sînt legate în special de punctul izoelectric și capacitatea de protecție față de cristalele de halogenură. Gelatina are proprietăți amfotere datorită aminoacizilor care compun lanțul polipeptidic: în mediu bazic grupările carboxilice -COOH eliberează protoni trecînd în forma -COO^- iar în mediu acid gruparea NH_2 se ionizează trecînd în NH_3^+ . Prin titrare cu un acid sau cu o bază se poate ajunge la așa-numitul punct izoelectric, la care numărul sarcinilor pozitive și negative din moleculă este egal. Punctul izoelectric este situat de obicei în jurul valorii $\text{pH}=5$, dar există abateri în funcție de sortimentul gelatinei. Proprietățile fizice ale gelatinei, printre care solubilitatea, presiunea osmotică, gradul de gonflare au valorile minime la punctul izoelectric [2].

Capacitatea de protecție a gelatinei față de cristalele de halogenură de argint este o calitate principală și se manifestă atît în timpul preparării emulsiei, prin stratul monomolecular ce se absoarbe pe suprafața acestora, cît și în timpul prelucrării, cînd [7-9] previne accesul direct, necontrolat al soluțiilor chimice.

2) *Cristalele halogenurilor de argint* separate direct dintr-o soluție suprasaturată sînt caracterizate de forme specifice, bine precizate ale rețelei de cristalizare: rețea cubică pentru clorura și bromura de argint, rețea cubică sau hexagonală în diverse forme pentru iodura de argint [10, 11]. În emulsia fotografică, forma acestora este însă mai complexă: cristale octaedrice, plăci triunghiulare și hexagonale, sfere cu suprafața neregulată,

* Punctul de înmulere al gelatinei la filmele fototehnice se determină prin: menținerea verticală a unei bucăți de film într-o soluție de carbonat de potasiu 4%, încălzirea lentă a soluției și observarea temperaturii la care stratul de emulsie se înmoale și nu-și mai păstrează forma inițială (v. și N.I. 502/1975 C.I.P.).

cristale cu fețe octaedrice așa cum rezultă din vizualizările efectuate cu metode speciale* (fig. 1.2) [12]. Mărimea și forma cristalelor influențează, în general, sensibilitatea fotografică a emulsiei, astfel că, pe de o

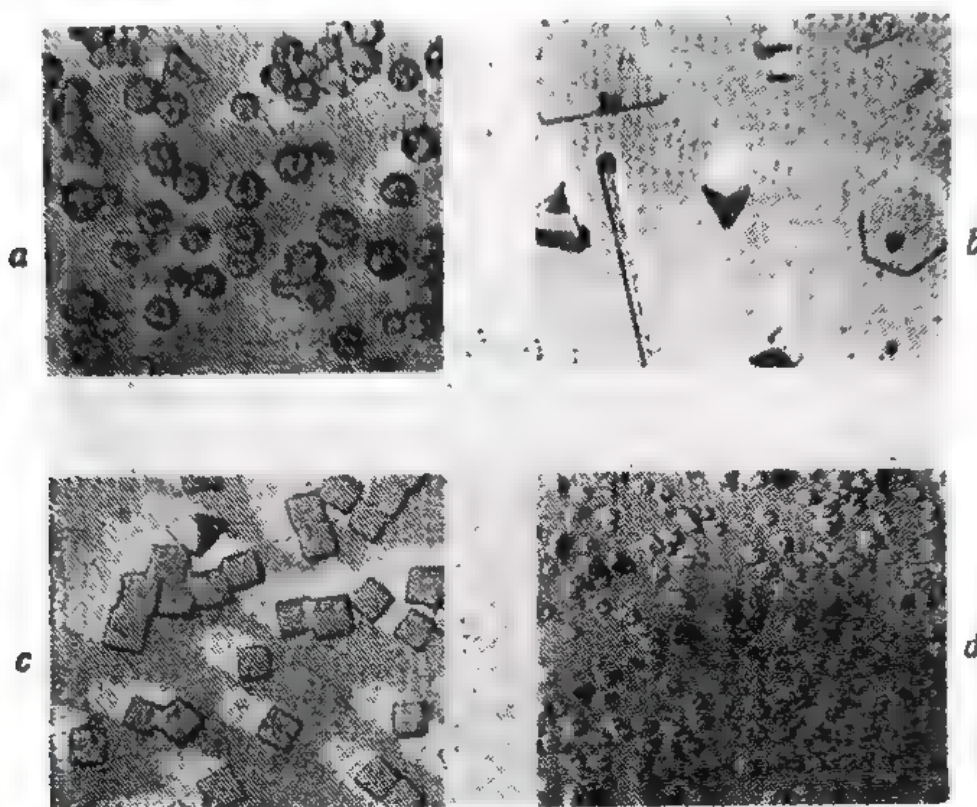


Fig. 1.2. Forme de cristalizare a bromurii de argint în emulsia fotosensibilă: octaedrice $\approx 0,65 \mu\text{m}$ (a), plate $\approx 1,1 \mu\text{m}$ (b), cubice $\approx 0,7 \mu\text{m}$ (c), octaedrice $\approx 0,27 \mu\text{m}$ (d). Imagini realizate la microscopul electronic prin metoda replicii în carbon [12].

parte, cu cât dimensiunea acestora este mai mare cu atât sensibilitatea crește și, pe de altă parte, cu cât cristalul este mai imperfect, în comparație cu forma ideală, cu atât sensibilitatea este mai mare (fig. 1.3) [13].

* Pentru vizualizarea formei cristalelor de halogenură de argint prin fotografiere la microscopul electronic se pot folosi: metoda directă, prin diluarea emulsiei; metoda metalizării cu aur în vid a unui strat subțire din emulsie și examinarea ridicăturilor; metoda replicilor, prin depunerea în vid a unei pelicule de carbon pe stratul de emulsie analizată urmată de solubilizarea cristalelor cu tiosulfat de sodiu și examinarea golurilor.

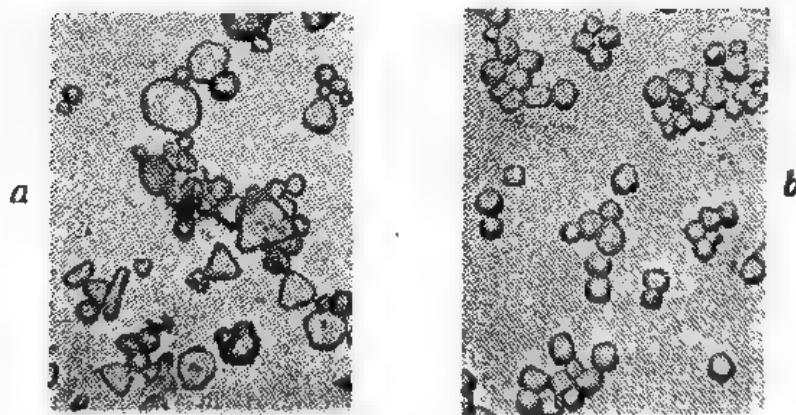
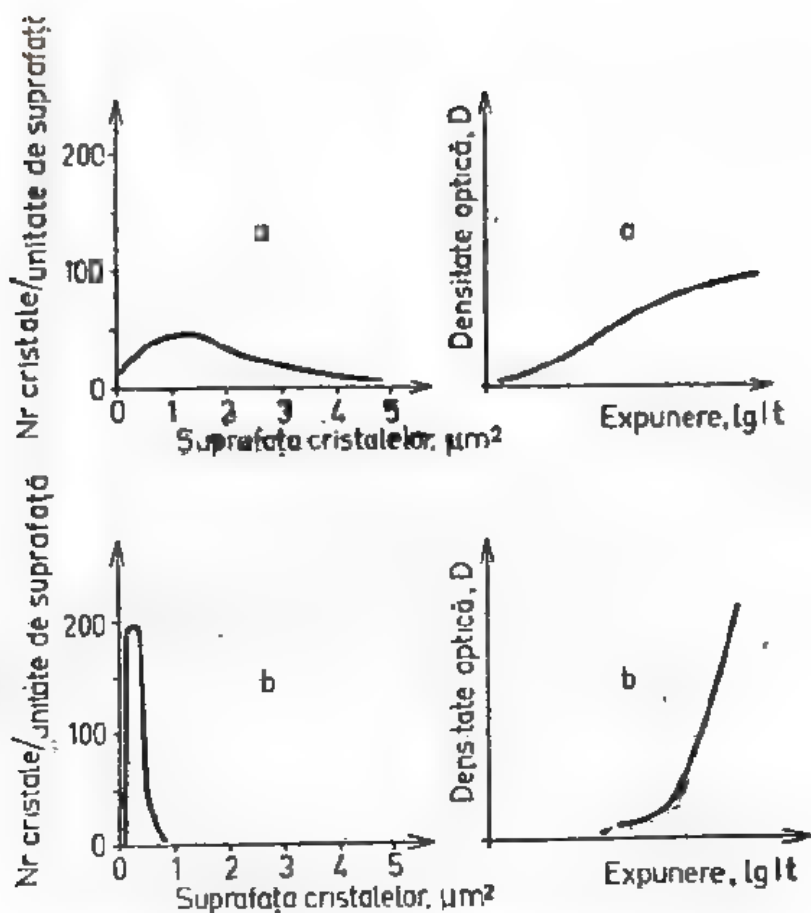


Fig. 1.3. Dependența sensibilității și contrastului emulsiilor de mărimea cristalelor de halogenură de argint [13]:

a — cristalele vizualizate la microscopul electronic și curba de distribuție a granulației pentru o emulsie sensibilă și de contrast scăzut; *b* — cristalele vizualizate la microscopul electronic și curba de distribuție a granulației pentru o emulsie puțin sensibilă și de contrast ridicat.

Cristalele de halogenuri de argint ale unei emulsii se formează într-o soluție de gelatină prin precipitare în urma reacției dintre una sau mai multe halogenuri alcaline (KBr, NaCl, KI) în exces și azotat de argint sau un complex amoniacal conținând argint. Ordinea de introducere și concentrația reactanților, inclusiv a gelatinei, mediul acid, neutru sau bazic în care are loc reacția, modul de agitare și condițiile de lucru, sînt principalii factori care influențează și determină dispersia, mărimea, forma și tipul cristalelor de halogenură de argint [14].

În etapa de precipitare se deosebesc stadiile de formare a centrilor de cristalizare și de creștere a acestora pînă la dimensiuni microscopice, prin separarea fazei solide din soluția suprasaturată. Creșterea necontrolată a cristalelor este împiedicată de absorbția peliculei de gelatină la suprafața lor. Mărirea ulterioară a dimensiunii acestora, pînă la domeniul 0,1-2 μm , are loc prin creșterea progresivă a cristalelor mari pe seama celor mici — maturație Ostwald — sau prin unirea lor în cursul unui proces numit maturație fizică. Aceasta se desfășoară la cald iar solubilitatea cristalelor mai mici depinde de natura ionilor prezenți, influența cea mai puternică exercitînd-o ionii de brom [15-18]. Printr-un procedeu oarecare (centrifugare, coagulare) se separă gelatina împreună cu cristalele de halogenură de argint, apoi se spală pentru îndepărtarea impurităților și substanțelor în exces. Urmează topirea emulsiei obținute, adăugarea unei noi cantități de gelatină și formarea centrilor de sensibilitate în procesul de maturație chimică [19, 20]. Centrii de sensibilitate sînt formați prin reacția dintre ionii de argint și sensibilizatorii chimici introduși în emulsia lichidă (sensibilizare artificială cu compuși cu sulf, săruri de aur) sau conținuți în gelatină [18-22]. Producții principale ai maturației chimice sînt: sulfura de argint, atomii de argint și complecșii stabili ai argintului cu gelatina. Așa cum se va arăta, aceștia au un rol important în formarea imaginii latente.

În timp, emulsia fotografică își micșorează sensibilitatea, odată cu creșterea voalului (îmbătrânire normală) sau cu menținerea nemodificată a acestuia (îmbătrânire anormală). Îmbătrânirea depinde de modul de fabricație al emulsiei dar este accelerată și de factorii creșterii: mărirea temperaturii și umidității. Prevenirea procesului se face de obicei după maturația chimică, prin introducerea unor compuși care pot fi de natură organică, de tip antivoal.

Emulsia mai conține unul sau mai mulți sensibilizatori optici. Aceștia au rolul de a extinde sensibilitatea cristalelor de halogenură de argint în tot spectrul vizibil din zona ultraviolet-violet spre roșu. Sensibilizatorii optici sînt de obicei coloranți organici cum ar fi cianinele, carbocianinele, merocianinele ce se adsorb pe cristalele de halogenură de argint și absorb lumina în regiunea spectrală în care acestea sînt inerte: verde, galben, oranj, roșu, infraroșu [23-25]. Zona spectrală de sensibilizare depinde de emulsie și de natura colorantului sau coloranților introduși.

După sensibilitatea spectrală, filmele fototehnice se clasifică în nesensibilizate (zona pînă la albastru, $\lambda < 500 \text{ m}\mu\text{m}$), sensibilizate ortocromatic (zona pînă la oranj-roșu, $\lambda < 600 \text{ m}\mu\text{m}$), sensibilizate izopancromatic sau pancromatic (zona vizibilă, $\sim 700 \text{ m}\mu\text{m}$).

Eficacitatea sensibilizării depinde de calitatea emulsiei, gradul de adsorbție la suprafața cristalelor, capacitatea colorantului de a absorbi energie și a o transmite rețelei cristalului. Ultimul aspect se referă la proprietatea colorantului care, spre deosebire de cristalul de halogenură, poate absorbi cuante de lumină cu o energie mai mică (radiație luminoasă cu lungime de undă mai mare). Aceasta este capabilă să provoace transmiterea de electroni în banda de conducție a cristalului și pe această cale să contribuie indirect la formarea imaginii latente în cristal [12].

Pentru obținerea calităților necesare depunerii, în emulsie se mai adaugă: apă și alcool în vederea reglării densității și viscozității; un agent de înmuiere de tip tensioactiv (de exemplu esteri sulfați sau sulfo-nați), care asigură o bună întindere și aderență la su-

port sau la stratul de legătură; agenți antispumanți de tipul alcoolilor superiori care elimină sau previn formarea spumelor de depunere.

De asemenea, pentru obținerea unei calități corespunzătoare la prelucrare și depozitare, în emulsie se mai adaugă: un agent de întărire de tipul alaunului sau al unor compuși organici care reglează și limitează capacitatea de gonflare a emulsiei, în vederea asigurării stabilității dimensionale și rezistenței mecanice necesare; un plastifiant de tipul glicerinei, care previne rigiditatea sau chiar casanța stratului depus; un antiseptic, cum ar fi fenolul, pentru prevenirea formării și dezvoltării culturilor bacteriene specifice gelatinei; un agent de reglare a pH-ului emulsiei, din clasa acizilor organici slabi. Adăsurile în emulsie, pe lângă gelatina și cristalele de halogenuri de argint, nu depășesc câteva procente dar, așa cum se poate deduce din înșiruirea sumară a funcțiilor acestora, au o importanță deosebită asupra calității generale a filmului [13].

1.2. TIPURI DE FILME ȘI HIRTII FOTOTEHNICE

În prezent se produce o mare diversitate de filme și hirtii fototehnice care diferă între ele prin destinație, mod de prelucrare, caracteristici tehnico-economice, compatibilitate cu diverse tehnologii de fotoreproducere. Subiectul cărții referindu-se numai la prelucrarea emulsiei fotosensibile, aici vom menționa doar faptul că 8 din fabricanții ale căror filme și hirtii fototehnice sînt folosite în Europa produc 77 filme lith, 68 filme și hirtii liniare, 44 filme semiton [13, 26-30]. Există posibilitatea eșalonării acestora după mai multe criterii, aici alegîndu-se diferențierea după destinație în funcție de caracteristicile de contrast ale emulsiei fotosensibile: filme de foarte mare contrast tip lith, filme și hirtii contrast tip liniare și filme cu contrast mai mic tip semiton, această clasificare corelîndu-se cu grupele de revelatori expuse în capitolul 3.

Filmele lith sînt destinate în principal obținerii imaginilor pozitive sau negative, cu raster sau liniare,

expuse prin contact sau prin proiecție, prelucrate prin dezvoltare directă sau prin transfer prin difuzie. Sînt situații cînd numai o parte din aceste destinații sînt posibile sau există și alte moduri de folosire a filmelor lith.

Filmele și hîrțile contrast tip liniare se utilizează pentru obținerea imaginilor liniare prin proiecție sau contact, inclusiv a textelor fotoculese (tipul de dezvoltare normal sau cu activator încorporat S), copiilor de imagini cu raster.

Pentru anumite filme nu se face o demarcație strictă între tipul lith și liniar, caracteristicile tehnice ale acestora situîndu-se la granița dintre cele două tipuri. Ele servesc obținerii deopotrivă a imaginilor liniare și cu raster, acestea din urmă neridicîndu-se însă la nivelul calitativ care se poate realiza pe filme lith.

Filmele semiton sînt destinate obținerii imaginilor negative sau pozitive în semitonuri, prin proiecție sau contact.

La anumite filme denumirea acestora, care se poate găsi și prescurtată sub formă de simboluri, sugerează unele indicații referitoare la domeniul de utilizare, caracteristici tehnice cum ar fi: suport de poliester sau acetat, strat antihalo, suprafața mată a emulsiei, emulsie peliculabilă, cifre ce sugerează contrastul emulsiei și grosimea filmului, destinația (fotoculegere, selectoare electronice de culoare — scannere, duplicare etc.), prescurtări din care reiese sensibilitatea spectrală a filmului (pancromatic — Pan — P; ortocromatic — ORTHO, O; nesensibilizat — N, U).

Filmele și hîrțile fotosensibile pot fi expuse, de obicei, la sursele de lumină convenționale cum ar fi becurile cu tungsten, la sursele cu descărcări în gaze de tipul halogenurilor (cu iod), xenonului, vaporilor de mercur sau la sursele laser, iar timpul de expunere prin proiecție sau contact trebuie adaptat fiecărei surse. În general, filmele permit prelucrarea manuală în tasă sau automată în mașină dar sînt concepute și special pentru un anumit fel de prelucrare (exemplu seria MP Kodak).

BIBLIOGRAFIE

1. Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 15, 5, 1967, p. 207.
2. Nicolae, M. *Fizico-chimia proceselor fotografice*, Editura Academiei R. P. R., București, 1964.
3. Spracklen, D. M. The Journal of Photographic Science, 15, 6, 1967, p. 249.
4. Janus, J. W., Nellist, D. R. The Journal of Photographic Science, 15, 6, 1967, p. 270.
5. Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 54.
6. Teylor, D. J., Kragh, A. M. The Journal of Photographic Science, 22, 5, 1974, p. 223.
7. Berendsen, R., Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 16, 5, 1968, p. 194.
8. Zimkin, E., Klyuchevich, V. The Journal of Photographic Science, 16, 4, 1968, p. 154.
9. Kragh, A. M., Peacock, R. The Journal of Photographic Science, 15, 5, 1967, p. 220.
10. Tanaka, T. ș.a. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 60.
11. Berry, C. R. Photographic Science and Engineering, 18, 5, 1974, p. 570.
12. Tadaaki Tani. Photographic Science and Engineering, 18, 5, 1974, p. 570.
13. Prospecte tehnice editate de producători de filme și hirtii fototehnice.
14. Berry, C. R., Skillman, D. C. The Journal of Photographic Science, 16, 4, 1968, p. 137.
15. Zaleski, A. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 43.
16. Rodgers, J. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 47.
17. Claes, F. H., Libeer, J. The Journal of Photographic Science, 24, 2, 1976, p. 51.
18. Berry, C. R., Skillman, D. C. The Journal of Photographic Science, 16, 4, 1968, p. 137.
19. Kumai, A., Minagawa, Y. The Journal of Photographic Science, 18, 4, 1970, p. 131.

20. Pueskualev, G., Zanorechki, O., Kabaivanov, V. The Journal of Photographic Science, 22, 5, 1974, p. 235.
21. Farnell, G. C., Byerley, B. L. J., Howarth, M. E. F. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 37.
22. Kumai, A., Minagawa, Y. The Journal of Photographic Science, 18, 4, 1970, p. 131.
23. Philippaerts, H. Vanassche, W., Claes, F. H., Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 20, 6, 1972, p. 215.
24. Vanassche, W., Claes, F. H., Borginon, H., Libeer, J. The Journal of Photographic Science, 21, 2, 1973, p. 85.
25. Jenkins, R. L., Farnell, G. C. The Journal of Photographic Science, 24, 2, 1976, p. 41.
26. Caractère, 27, 8/9, 1976, p. 64.
27. Der Polygraph, 3, 1979, p. 238.
28. Deutscher Drucker, 18, 10, 1979, p. 16.

2.

DIFUZIA ÎN MEDII ADSORBANTE

Un rol important în prelucrarea filmelor revine difuziei în stratul de gelatină. Viteza difuziei reactanților și a produșilor de reacție, controlul reacțiilor chimice din stratul fotosensibil prin cinetica difuziei acestora în strat, cinetica gonflării stratului sînt factori ce pot influența calitatea filmelor prelucrate.

Apariția de noi tipuri de suporturi gonflabile sintetice care tind să înlocuiască masa clasică de gelatină, crearea unor tehnologii care necesită viteze mari de lucru, modificarea ciclurilor succesive clasice de prelucrare a filmelor etc. au impus aprofundarea aspectelor legate de difuzia în mediile coloidale. Modificarea rețetelor soluțiilor de prelucrare prin adăugarea unor compuși tensioactivi, alegerea convenabilă a substanței chimice active după natura cationilor sau anionilor, alegerea unor regimuri anumite de temperatură etc., pot fi aprofundate prin determinarea exactă a proceselor de difuzie în emulsia filmului [1, 2]. S-au determinat corespondențe directe între efectul fotografic și procesele de difuzie. Metodele experimentale de control al difuziei sînt folosite astăzi în mod indirect pentru stabilirea condițiilor de formare și prelucrare a stratului fotosensibil.

În acest capitol vor fi expuse principiile cîtorva metode experimentale de control al difuziei în medii adsorbante aplicabile în mod special la geluri de compoziție identică sau similare celor depuse pe film și la straturi formate de grosime mică. Referitor la pro-

cedeele analitice de deducere pe cale matematică a parametrilor determinanți ai difuziei (subcapitolul 2.1) și principiile metodelor experimentale de control al difuziei în medii adsorbante de tipul gelurilor de compoziție identică sau similare celor depuse pe film (subcapitolul 2.2) se vor face mențiuni și în capitolele următoare. Stabilirea influenței cantitative a variabilelor care descriu un anumit proces de difuzie va fi folosită pentru caracterizarea difuziei soluțiilor de prelucrare a filmelor în etapele de dezvoltare, fixare, spălare, uscare.

2.1. DEDUCEREA PARAMETRILOR CARE CONTROLEAZĂ DIFUZIA

Difuzia este procesul prin care materia este transportată dintr-o parte în alta a unui sistem ca rezultat al mișcărilor dezordonate (întimplătoare) ale moleculelor sau al fenomenelor de capilaritate [3].

Viteza transferului substanței ce difuzează prin unitatea de suprafață este proporțională cu gradientul de concentrație $\partial C / \partial x$ măsurat pe direcția normală la suprafața considerată :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

unde : D este coeficientul de difuzie ; C — concentrația substanței care difuzează ; x — coordonata măsurată pe direcția normală la suprafața considerată. Coeficientul de difuzie D depinde de natura și concentrația substanței care difuzează, de mediul în care se produce difuzia și de alți factori cum ar fi temperatura, reînnoirea la interfața soluție-mediu de difuzie. Din considerarea vitezei transferului de substanță pentru difuzia în și dintr-un paralelipiped $dx \, dy \, dz$ prin metoda cunoscută [3] se ajunge la legea lui Fick ce descrie difuzia pe direcția x :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.1),$$

adică dependența variației concentrației în timp de variația pe direcția x a vitezei transferului de substanță.

Literatura de specialitate cuprinde numeroase soluții de rezolvare matematică a ecuației difuziei în medii adsorbante, în special pentru cazurile mai simple: coeficient de difuzie D constant, variația concentrației la suprafața mediului adsorbant după o lege bine definită etc. Modul de rezolvare al acestor probleme poate fi diferit, rezultatele sînt însă asemănătoare și descriu difuzia prin termenii adimensionali, pentru condițiile limită impuse. Astfel, soluțiile ecuațiilor matematice ale difuziei conduc la curbe de tipul: concentrație substanță adsorbită — adîncime de penetrație, cantitate substanță adsorbită — adîncime de penetrație etc.

Pentru deducerea parametrilor care controlează difuzia se presupun în continuare cîteva situații ideale. Prin rezolvarea ecuației generale a difuziei în condițiile limită impuse se va ajunge la mărimile care controlează procesul și pe această cale la parametrii care trebuie corecți pentru situațiile reale întîlnite în practică. Concluziile ce se vor trage sînt valabile pentru toate operațiile de prelucrare a filmelor fototehnice.

Presupunem cazul unei substanțe adsorbante B plasată într-un mediu lichid sau gazos A . Adsorbția mediului A produce o creștere în greutate a mediului B care poate fi însoțită sau nu de o variație a volumului acestuia — prezența și respectiv lipsa gonflării. Procedul experimental constă în suspendarea unei probe plane de grosime l din componentul B în mediul conținînd substanța A (fig. 2.1). Se urmărește creșterea în greutate sau distribuția concentrației și de aici cinetica difuziei. Tratarea matematică a acestei situații se poate face pornind de la ecuația diferențială a difuziei (2.1), considerînd constantă valoarea coeficientului de difuzie D :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2),$$

Printr-un șir de transformări [3 — 6] care nu vor mai fi prezentate aici s-a rezolvat această ecuație pentru condițiile limită: $C = C_0$, $x = l$, $t \geq 0$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad t \geq 0 \quad (2.3),$$

Rezolvarea ecuațiilor depășește nivelul acestei cărți, astfel că în continuare se va arăta numai că so-

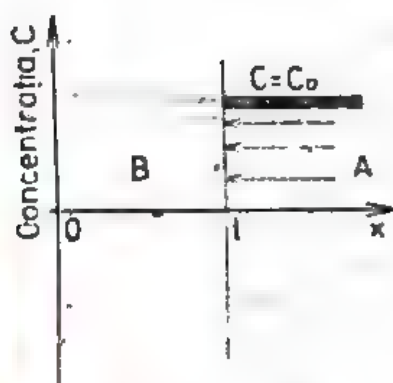


Fig. 2.1. Difuzia unei substanțe A într-un mediu B de grosime l . Concentrația la interfașa dintre A și B este $C = C_0$.

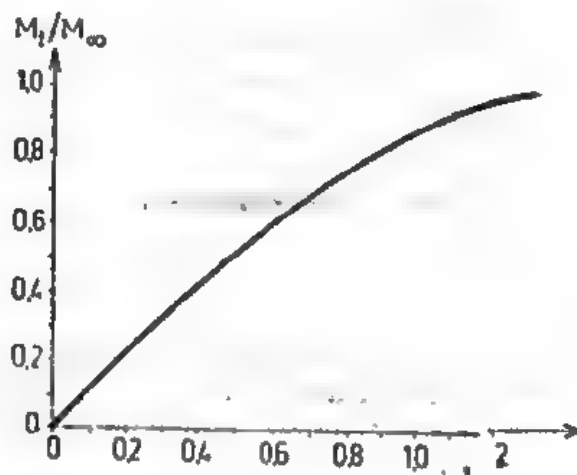


Fig. 2.2. Distribuția cantității M_t de substanță într-o placă de grosime l adsorbantă pe o față în funcție de $(Dt/l^2)^{1/2}$.

luția ecuației conține termeni adimensionali $(C-C_1)/C_0 - C_1$, Dt/l^2 ; x/l dar poate fi explicitată și într-o formă mai accesibilă determinărilor experimentale prin termenii M_t/M_∞ și $(Dt/l^2)^{1/2}$ [3, 4]. Graficul de variație pentru această ultimă formă (fig. 2.2) arată că: raportul între masa de fluid difuzată pînă la momentul t și masa de fluid difuzată pînă la un timp infinit (M_t/M_∞) este direct proporțional cu rădăcina pătrată a duratei de timp de la începutul difuziei pînă la momentul t , cu coeficientul de difuzie D și invers proporțional cu grosimea mediului în care are loc difuzia. Considerînd situația în care $M_t/M_\infty = 1/2$ deci adsorbția a 50% din cantitatea

maximă de substanță M_{∞} , soluția ecuației se simplifică la: $D = 0,049/(t/I^2)$.

O altă rezolvare a ecuației generale a difuziei pentru condițiile limită impuse de difuzia într-un mediu semiinfinit (grosimea între 0 și ∞) (fig. 2.3) conduce la obținerea termenului adimensional $x/2\sqrt{Dt}$ care caracterizează difuzia în acest caz, ceea ce înseamnă că:

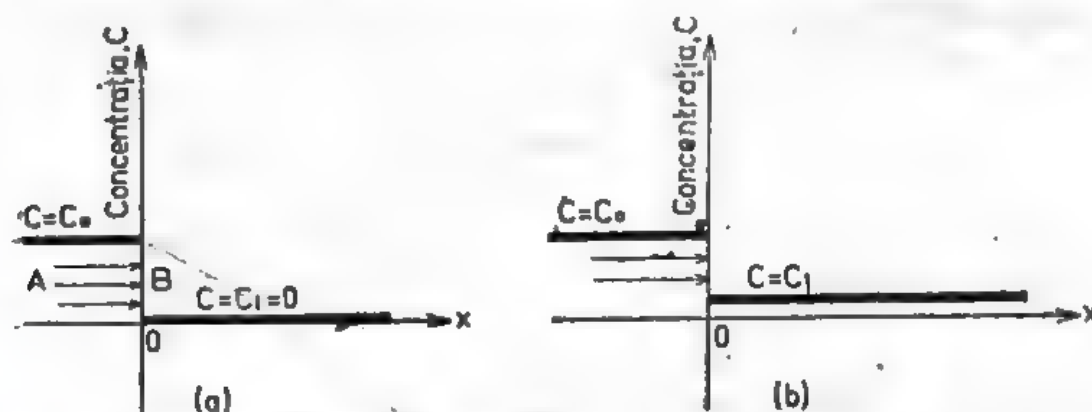


Fig. 2.3. Difuzia unei substanțe A într-un mediu B semiinfinit (grosime $0-\infty$). Concentrația inițială în substanța A a mediului B: $C=C_0$ și $C=C_1$ (a) și $C=C_1$ (b).

— Distanța de penetrație pentru o soluție de concentrație dată este proporțională cu rădăcina pătrată a timpului în care are loc difuzia.

— Timpul necesar pentru atingerea unei anumite concentrații într-un punct al mediului adsorbant este proporțional cu pătratul distanței de la suprafața $x=0$ la acel punct, cu valoarea concentrației C_0 și invers proporțional cu valoarea coeficientului de difuzie D .

— Cantitatea substanței difuzate prin unitatea de suprafață variază cu rădăcina pătrată a timpului în care are loc difuzia.

În cazul unei concentrații inițiale a mediului semiinfinit diferă de zero, $C_1 \neq 0$ și unei concentrații constante C_0 a suprafeței mediului semiinfinit ($x=0$) soluția este asemănătoare, difuzia este și aici proporțională cu termenul $x/2\sqrt{Dt}$, cu concentrația inițială C_0 , dar depinde și de concentrația C_1 existentă în strat la

momentul $t=0$, fiind invers proporțională cu aceasta. Așadar, cu cât diferența între concentrația substanței difuzante în afara și în stratul adsorbant este mai mică, cu atât difuzia este mai lentă.

În cazul apariției evaporării la suprafața unui mediu adsorbant, de exemplu evaporarea în curent de aer a unui lichid îmbibat într-un mediu adsorbant, viteza eliminării acestuia (variația masei M , sau concentrației C) depinde de: diferența între concentrația lichidului la suprafața mediului adsorbant C_s și la starea de echilibru cu vaporii săi din aer C_e , gradul de agitație a aerului la suprafața mediului. Ecuația matematică cu descrierea difuziei în aceste condiții limită va fi:

$$\frac{dM}{dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x} = \alpha (C_e - C_s), x = 0 \quad (2.4),$$

unde α este o constantă de proporționalitate ce depinde de condițiile de evaporare la suprafața mediului considerat. Rezolvarea acestei ecuații și reprezentarea grafică a soluției conduc la următoarele: masa de lichid difuzată la un moment t este direct proporțională cu diferența între concentrația inițială și la echilibrul în strat ($C_e - C_s$), cu rădăcina pătrată a produsului dintre coeficientul de difuzie D și timpul t scurs de la inițierea evaporării, cu coeficientul α de proporționalitate. Tratarea în acest fel a evaporării de la un strat adsorbant este valabilă pentru a doua etapă a uscării, așa cum este descrisă uscarea în capitolul 7.

În cele trei exemple prin care s-au sugerat posibilități de determinare pe cale matematică a parameltrilor difuziei s-au presupus condiții limită ideale. Difuzia în cazul prelucrării filmelor trebuie însă considerată și prin condițiile specifice ce apar în acest caz. La introducerea unui film în soluția de prelucrare, la interfața emulsie-lichid are loc difuzia substanțelor în și din emulsia filmului:

1) În soluție se stabilește o anumită distribuție a concentrațiilor în stratul limită și masa soluției (fig. 2.4). Stratul limită este stratul de lichid din apropierea fil-

mului în care concentrația unei substanțe este diferită de cea din masa soluției. În stratul limită concentrația substanțelor care difuzează în emulsie -- reactanții -- este mai mică decât în masa soluției. Grosimea sa este mică în cazul agitării soluției și mare în condiții statice.

Existența stratului limită împiedică transferul rapid al substanțelor în cele două direcții. Rezistența R

opusă la difuzie în stratul limită cât și în stratul de emulsie al filmului poate fi exprimată [5] prin relația:

$$R = \frac{\delta}{D_s} + \frac{l}{D_e} \quad (2.5)$$

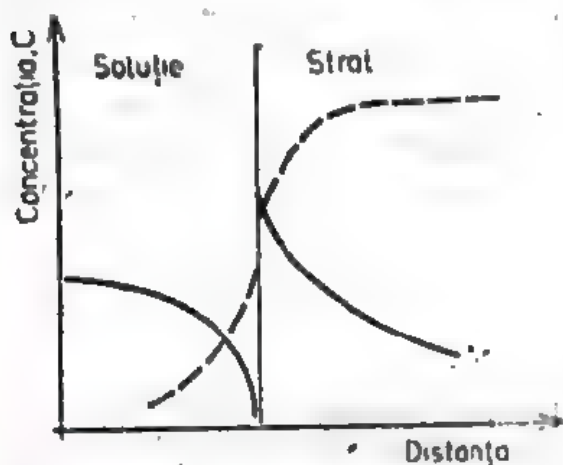


Fig. 2.4. Distribuția concentrațiilor substanțelor ce difuzează în soluție și în stratul de emulsie al filmului:

— reactanți
- - - - - produsii de reacție.

în care δ și l sînt grosimile stratului limită și emulsiei filmului, iar D_s și D_e sînt coeficienții de difuzie ai substanței considerate în soluție și emulsia filmului. Rezistența opusă la difuzia substanțelor în zona

stratului limită scade mult odată cu grosimea δ , în condițiile agitării sau așezării filmului într-o poziție favorabilă reînnoirii la interfața emulsie-soluție. Stratul limită este bine delimitat, spre exemplu, în cazul prelucrării în poziție verticală a filmului (v. și subcapitolul 2.2, paragraful 3).

Difuzia substanțelor în soluție în cele două direcții, înspre și de la emulsia filmului, mai depinde și de diferența de concentrație la interfața emulsie-soluție și masa soluției, temperatura, natura chimică a substanțelor.

2) În emulsia filmului, difuzia soluției ce conține reactanții și produsii de reacție este mai complexă:

— Pătrunderea soluției în emulsia filmului produce gonflarea acesteia și deci modificarea grosimii l .

Creșterea grosimii stratului în contact cu soluțiile de prelucrare depinde de : natura chimică și concentrația componentilor soluției, temperatura, durata contactului cu emulsia, grosimea și tipul emulsiei filmului.

— Difuzia în stratul de emulsie se produce datorită diferenței dintre concentrația din adâncimea stratului și de la interfața emulsie-soluție. Forma distribuției concentrației este de tip exponențial.

— Concentrația substanțelor în stratul de gelatină poate fi mai mare decât în masa soluției, datorită proprietății gelatinei de „a lega” prin fenomene de adsorbție — absorbție, anumite substanțe. În acest fel o parte din substanța care difuzează devine imobilizată de gelatină, restul contribuind la avansul frontului de soluție (v. și paragrafele 3.2.2.1, 4.2.2.).

— Difuzia substanțelor este complicată și de reacțiile chimice ce au loc între reactanți, adică între componentii soluției de prelucrare și halogenura de argint sau argintul din emulsia filmului. Cinetica difuziei și cinetica reacției chimice în emulsie determină cinetica globală a proceselor de prelucrare : dezvoltarea, fixarea, slăbirea, întărirea (vezi și paragrafele respective).

2.2. POSIBILITĂȚI EXPERIMENTALE PENTRU CONTROLUL DIFUZIEI

În literatură există în prezent o multitudine de procedee pentru determinarea pe cale experimentală a cineticii difuziei în medii adsorbante multe fiind specifice și adaptate proceselor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile cu gelatină sau cu alte medii coloidale.

Procedeele experimentale pot fi grupate în : metode la care cinetica difuziei este urmărită prin frontul de avans al unui mediu fluid observat într-o reacție chimică vizibilă, metode de urmărire a difuziei prin determinarea unor mărimi electrice sau optice, alte metode specifice.

Datorită volumului restrâns al acestei cărți, în continuare se va face numai o prezentare de principiu a acestor metode, urmînd ca în capitolele următoare acestea să se detalieze prin exprimarea rezultatelor obținute prin una din aceste metode pentru operațiile de dezvoltare, fixare, spălare, uscare și auxiliare.

1) **Indicarea frontului de difuzie printr-o reacție chimică vizibilă.** Indicarea frontului de difuzie poate fi pusă în evidență într-un sistem în care mediul ce difuzează reacționează vizibil cu o substanță răspîndită uniform în coloidul considerat. Linia de demarcație între porțiunea care a fost și cea care urmează să fie străbătută se face vizibilă prin apariția sau dispariția unei colorații, formarea unui precipitat sau unui mediu transparent etc. [6, 7, 8].

Pentru asemenea determinări se folosesc celule plane [9, 10], cilindrice [6, 11-13] sau capilare [14-16] care asigură punerea în contact direct sau printr-o membrană permeabilă a mediilor de difuzie și adsorbante testate (gelatină, carboximetilceluloză, oxietilceluloză, alcool polivinilic) în condiții experimentale prestabilite (variația naturii chimice, viscozității, concentrației și temperaturii mediului adsorbant și a mediului de difuzie). Principiul este următorul: într-un mediu adsorbant care are răspîndit uniform în masa sa complexul colorat iod-amidon, difuzia unei substanțe oxidante, de exemplu tiosulfat de sodiu, este urmărită prin dispariția culorii albastre la marginea frontului de avans. Prin aplicarea acestei metode s-a reușit studierea influenței mediului coloidal asupra difuziei ionului tiosulfat în diverse condiții, stabilindu-se criterii cantitative de cunoaștere a difuziei solvenților halogenurilor de argint în pelicule gomflabile.

Alte variante ale acestei metode folosesc: difuzia unor cuplanți de culoare, săruri anorganice și formaldehidă în geluri de gelatină de diverse concentrații [6]; difuzia în tuburi capilare (12 cm lungime și 1 mm diametrul interior [14]) umplute cu gelatină îmbibată cu cromat de argint, în care se urmărește difuzia bromurii de potasiu. Pentru o soluție de 0.1 M bromură

de potasiu, utilizând o soluție de 0,005 M cromat de argint ca indicator, s-a obținut dintr-un grafic al valorilor experimentale $x^2 = f(t)$, în care x este distanța frontului de avans pe durata de timp t , o relație de tipul $D = x^2/8 \cdot 4 t$ asemănătoare cu cele deduse pe cale matematică.

Alte procedee experimentale similare sînt:

— *Metoda stratului indicator* [12, 13, 17] al cărei principiu este următorul: se depune pe un suport oarecare un strat de gelatină în care se află dispersată o substanță cu rol de indicator, aleasă astfel încît să se coloreze la contactul cu substanța studiată. S-au folosit astfel roșu neutru sau azuriu galben pentru difuzia unui mediu bazic, clorură de cobalt pentru apă, bromură de argint pentru agenții de dezvoltare.

Peste stratul indicator se depune un strat format din gelul cercetat. Pentru diverse grosimi x de strat se stabilește durata de timp

t între contactul celor două medii și apariția colorării stratului indicator, ceea ce permite construirea unor curbe de tipul $x = f(t^{1/2})$, fig. 2.5.

— *Metoda difuziei laterale* în care se urmărește frontul de difuzie de-a lungul unui strat de grosime constantă, limitat pe ambele fețe de zone impermeabile [6, 18].

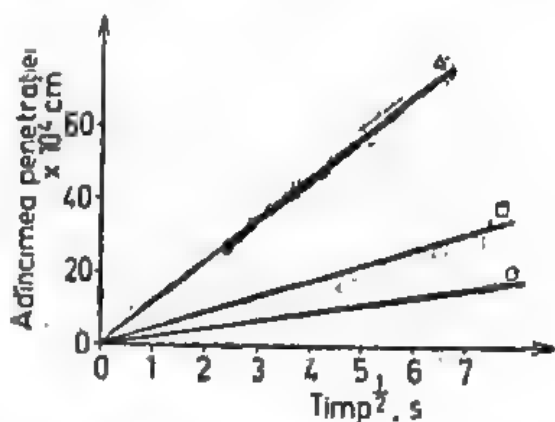


Fig. 2.5. Creșterea adîncimii de penetrație în timp pentru diverse concentrații ale substanței difuzate într-un gel.

2) *Urmărirea difuziei prin determinarea unor mărimi electrice.* Cea mai răspîndită pentru accesibilitatea instalației și rezultatele cantitative obținute este metoda conductometrică, al cărei principiu este urmărirea într-un circuit electric a modificării proprietăților conductometrice ale unui strat datorită variației concentrației substanței ce difuzează [19, 20]. Corespondența între potențialul determinat la aparatul de măsură și

concentrația substanței difuzante se face cu ajutorul unei curbe de etalonare stabilite pentru condiții cunoscute. Metoda este mult aplicată pentru determinarea cineticii difuziei unei substanțe din fază solidă în fază lichidă, spre exemplu: eliminarea ionilor de tiosulfat de către apă în ultima etapă a prelucrării fizico-chimice a filmelor. În acest caz variația conduc-

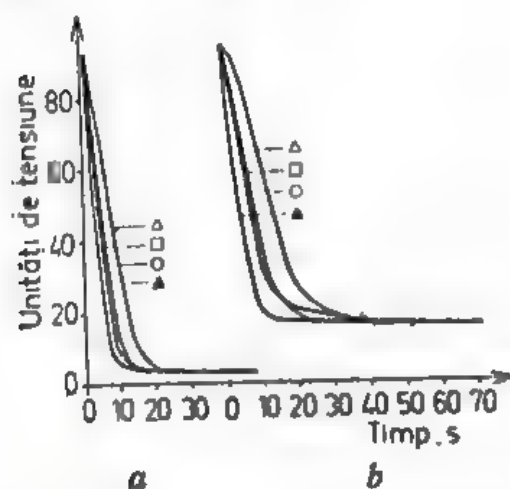


Fig. 2.6. Scăderea potențialului cu micșorarea concentrației ionilor $S_2O_3^{2-}$ în stratul de gelatină considerat pentru diverse compoziții ale băii de fixare (concentrație mare Δ spre concentrație mică \bullet). Spălare cu: apă demineralizată, a, și apă de la robinet, b.

tanței între doi electrozi (28×5 cm) plasați pe partea uscată a suportului stratului gonflabil la distanța de 6 mm unul de celălalt este urmărită la un instrument înregistrator într-un circuit electric alimentat cu un curent de 15 MHz. [21]. Se observă descreșterea treptată a potențialului înregistrat odată cu eliminarea tiosulfatului în timpul spălării (fig. 2.6).

O metodă conductometrică similară utilizată pentru stabilirea timpului de penetrație a unei substanțe printr-un strat permeabil folosește un circuit electric

alcătuit din: sursă de curent continuu, suport metalic pe care este depus stratul adsorbant studiat, electrod de platină în contact cu o picătură din soluția studiată depusă pe stratul adsorbant, instrument de măsură. Rezultatele se exprimă prin timpul cronometrat de la depunerea picăturii pe stratul de gelatină și străpungerea acestuia marcată prin atingerea unei valori constante la instrumentul de măsură. Prin această metodă s-a studiat comportarea la difuzie în straturi de gelatină a unor substanțe considerate ca atare sau adăugate la alți compuși obișnuiți, aflați în compoziția revelatorilor [8]. Schimbările determinate pe cale conductometrică se corelează bine cu modificările constatate

direct pe filmul dezvoltat, fiind posibilă stabilirea naturii chimice și concentrației optime a unora din componenții revelatorilor de mare contrast.

Anumite informații privind controlul difuziei s-au obținut și prin metoda potențiometrică la curent constant [22-30], dar răspîndirea metodei este limitată datorită dificultăților experimentale și unor factori perturbatori ce depind de mediul de lucru considerat.

Metoda cu atomi marcați este adecvată studiului difuziei în sistemele gel-gel și gel-soluție și constă în stabilirea concentrației în atomi marcați la o anumită distanță pe direcția de difuzie și la un moment dat [31-34].

3) **Urmărirea difuziei prin determinarea unor mărimi optice.** Aceste metode folosesc sisteme optice pentru analiza distribuției de concentrație prin spectrometrie, refractometrie și vizualizare directă.

Metoda analizei spectrale realizează de fapt o analiză spectrală în straturile gomflabile, stabilind cu ajutorul unui spectrofotometru în funcție de domeniul radiațiilor emise de o sursă cu spectru continuu și reținerea parțială prin absorbție, natura și cantitatea de substanță difuzată într-un anumit interval de timp. Spre exemplu, s-a determinat adsorbția hidrochinonei din soluție slab acidulată cu acid clorhidric într-un strat de gelatină prin determinarea absorbției maxime a razei incidente în domeniul 290 nm [35]. Corelarea mărimii adsorbției cu cantitatea de hidrochinonă se face prin determinarea adsorbției unor soluții de concentrație cunoscută în hidrochinonă (fig. 2.7). Procedee asemănătoare se folosesc și pentru controlul solubilizării halogenurii de argint la fixarea filmelor (densitatea de absorbție la 350 nm [7]).

Metoda analizei refractometrice permite stabilirea concentrației unei substanțe ce difuzează într-un mediu gomflabil prin determinarea cu ajutorul unui refractometru a modificării indicelui de refracție a mediului respectiv [36]. Pentru o anumită substanță, corelarea valorii indicelui de refracție și concentrației se face prin etalonare (fig. 2.8).

Cu metoda refractometrică se pot determina viteza de deplasare a unui front de substanță într-un gel [37], concentrația la un moment dat [38].

Metodele optice de vizualitate în prelucrarea filmelor reprezintă un domeniu aparte, preferat în activitatea de cercetare datorită sugerării directe a feno-

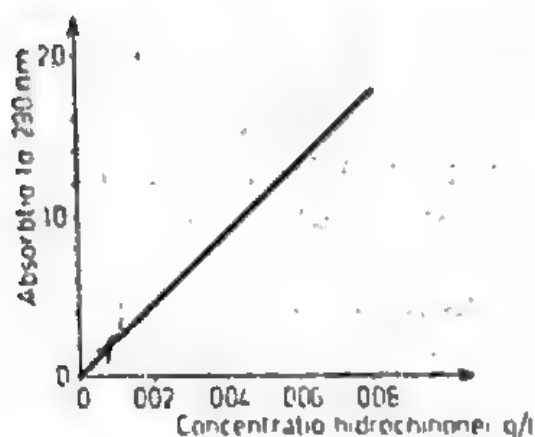


Fig. 2.7. Dependenta absorbtiei la 290 nm de concentratia hidrochinonei.

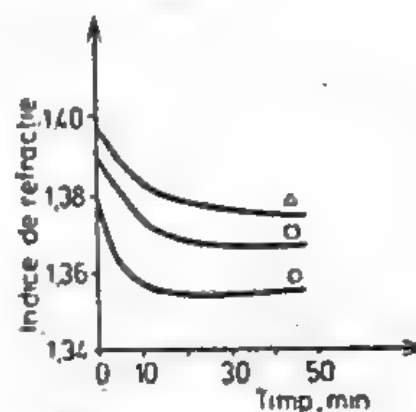


Fig. 2.8. Variația indicelui de refracție cu timpul de menținere a unei probe de gelatină 8% în diverse soluții de tiosulfat de sodiu cu concentrația Δ 0,7 M; \square 0,45 M; \circ 0,015 M.

menelor macroscopice ce au loc într-un proces oarecare. Dintre metodele existente pentru determinări în prelucrarea filmelor, mai folosite sînt tehnica Schlieren — umbre și tehnica trasorilor reflectanți [39, 40].

Tehnica umbrelor folosește proprietatea mediilor de a devia o rază de lumină proporțional cu neuniformitățile optice (variația indicelui de refracție) provocate de gradientii de concentrație conținuți de acel mediu. În principal, schema optică se compune din sursă de lumină, o fantă pentru obținerea unui fascicul îngust de lumină, două lentile plan convexe între care se plasează mediul analizat, de exemplu o cuvă de sticlă în care este prelucrat un film fototehnic, un ecran sau un aparat pentru înregistrarea fotografică sau cinematografică a imaginii [41]. Sensibilitatea sistemului optic este caracterizată de schimbarea procentuală pro-

dușă în contrastul imaginii pentru o perturbare optică dată (produșii de reacție proveniți din filmul prelucrat față de restul soluției) (fig. 2.9).

Tehnica trasorilor reflectanți completează informațiile prin tehnica umbrelor și permit stabilirea profilului hidrodinamic și a mărimii stratului limită la interfața

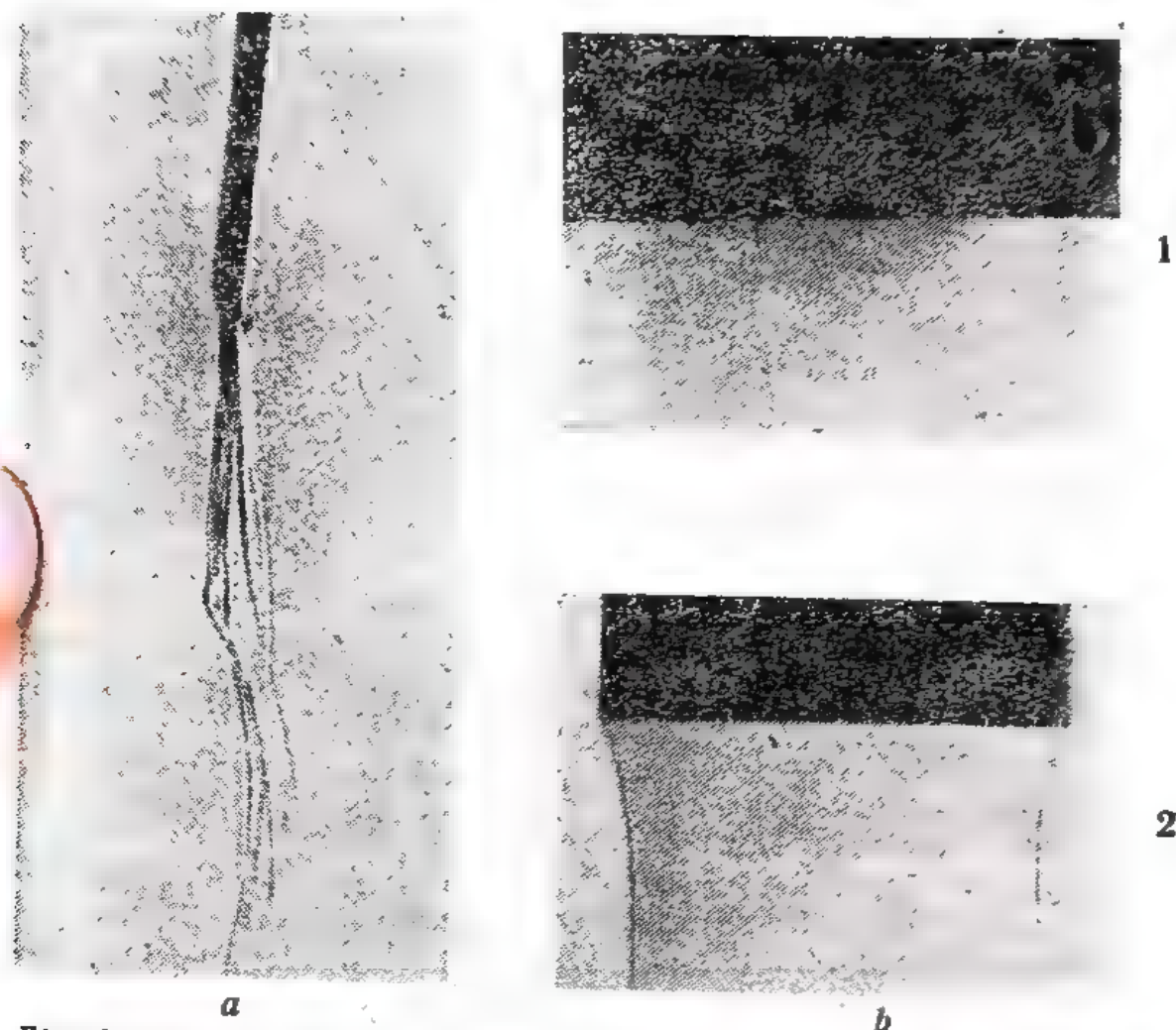


Fig. 2.9. Tehnica umbrelor aplicată la vizualizarea „curgerii” produșilor de reacție la prelucrarea filmelor. Vedere din lateral (a) și frontală (b), în perioada de început (1) și de stabilizare a procesului de prelucrare (2).

film-soluție. Principiul este înregistrarea fotografică a luminii reflectate de trasorii de aluminiu (mărime 30—60 μm) iluminați la un unghi de 90° față de direcția de privire. Din considerarea timpului de expunere și a lungimii urmelor pe imaginea fotografică se calculează viteza trasorilor și implicit a porțiunilor de fluid care îi vehiculează, fig. 2.10.

4) Alte metode. a) *Metoda determinărilor chimice succesive* are o largă aplicație pentru detectarea spălării complete a straturilor adsorbante, stabilind cantitativ substanțele reziduale în acestea. Succesiunea operațiilor este următoarea: introducerea stratului în soluția cu substanța testată și menținerea pe anumite

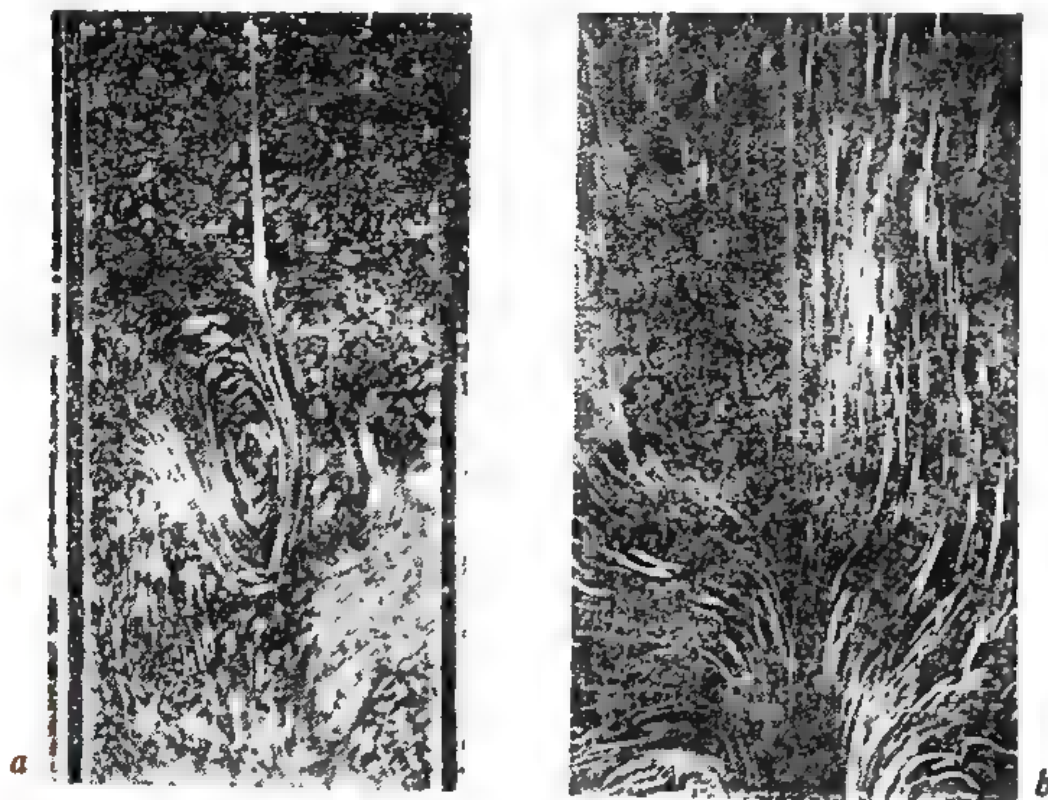


Fig. 2.10. Tehnica trasorilor reflectanți aplicată la vizualizarea „curgerii” produșilor de reacție la prelucrarea filmelor. Inițierea curgerii după introducerea filmului în soluția de prelucrare (a) și după o perioadă de timp (b).

durate de timp, introducerea probei într-un vas cu apă distilată până la eliminarea substanței din strat, analiza chimică a soluției din vas. Repetarea operațiilor pentru mai multe valori ale duratei de timp face posibilă stabilirea cineticii de difuzie.

b) *Metoda diferenței de grosime a unei pelicule gomflabile* se bazează pe măsurarea cu ajutorul unui microscop optic a deplasării părții superioare a unui tub capilar umplut cu soluția studiată și plasat vertical pe acea peliculă. Pe măsură ce soluția difuzează, stra-

tul se gonflează, tubul ridicându-se treptat [42—46]. Alte instalații experimentale utilizează punerea în contact a soluțiilor de prelucrare cu emulsia filmului prin intermediul unei duze plasate pe suprafața stratului gomflabil [47—49], sau a unui palpator integrat într-un circuit electric ca traductor de lungime [4].

c) *Metoda diferenței de greutate* se utilizează în special pentru stabilirea cineticii procesului de difuzie în cazul materialelor finite (nepreparate în laborator), cum ar fi filmele fototehnice, sau în cazul situațiilor ce nu permit folosirea unor metode de vizualizare. Principiul este măsurarea greutății probei cu strat adsorbant după introducerea acesteia pentru anumite perioade de timp în soluția testată.

Cu o instalație de măsurare a greutății conținând un traductor de greutate [50] s-a studiat și cinetica desorbției apei din film în etapa de uscare. Pentru studierea influenței parametrilor variabili asupra cineticii uscării, filmul a fost plasat în interiorul unui tunel unde s-au controlat debitul și temperatura curentului de aer introdus sub presiune.

BIBLIOGRAFIE

1. Irod, S., Irod, A. Brevet nr. 65355, 1972, G 03 C5/30 și Brevet nr. 65473, 1973, G 03 C 1/00.
2. Irod, A., Irod, S. Brevet nr. 67145, 1976, G 03 C 5/38.
3. Crank, J. *Mathematics of Diffusion*. Oxford Press, London, 1956.
4. Irod, A. Metode experimentale de determinare a coeficienților de transfer. Referat, Catedra procedee și aparate, I. P. B., martie, 1973.
5. Blumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotochimomaterialov*. Ed. Iskustvo, Moskva, 1967.
6. Iwano, H. *The Journal of Photographic Science*, 20, 1972, p. 135.
7. Shuman, D. C., Grum, F. *Photographic Science and Engineering*, 4, 1967, p. 249.
8. Battaglia, C. J., Honnick, W. D. *Photographic Science and Engineering*, 11, 1967, p. 336.

9. Gherasimova, T. N., Bromberg, A. V. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii, 11, 1966, p. 210.
10. Hermans, J. J. The Journal of Colloid Science, 2, 1947, p. 377, citat in [4].
11. Spencer, H. G., Ibrahim, I. M. The Journal of Polymer Science, A-2, 6, 1968, p. 2067.
12. Dorodame, M. L., Dos Santos, M. L. The Journal of Polymer Science, A-2, 10, 1972, p. 1.
13. Stern, S. A., Britton, G. W. The Journal of Polymer Science, A-2, 10, 1972, p. 295.
14. Stonham, J. P., Kragh, A. M. The Journal of Photographic Science, 14, 1966, p. 97.
15. Adair, G. S. Biochemistry Journal, 14, 1920, p. 762, Idem, 15, 1921, p. 620, citat in [14].
16. Friedman, L., Kraemar, E. O. The Journal of American Chemical Society, 52, 1930, p. 1295, citat in [14].
17. Tong, L. K. J., Liang, K. și Ruby, W. The Journal of Electroanalysis Chemistry, 13, 1967, p. 245.
18. Shuman, D. C., Grun, F. Photographic Science and Engineering, 11, 1967, p. 249.
19. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 19, 1971, p. 199.
20. Bromley, D. E., Good, P. T. The Journal of Science Instruments, 36, 1959, p. 326.
21. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 18, 1970, p. 1.
22. Lealikov, I. S. Metode fizico-chimice de analiză. Editura didactică și pedagogică, București, 1963.
23. Tibor Erdey-Grúz. Kinetics of Electrode Processes. Akademiai Kiado, Budapest, 1972.
24. Atanasiu, I. A., Facsko, G. Electrochimie — Principii teoretice. Editura tehnică, București, 1958.
25. Mălin, M., Demetrescu, A. Metode electrometrice de analiză în industrie. Editura tehnică, București, 1963.
26. Delahay, P. New Instrumental Methods in Electrochemistry. International Publishing Incorporated, New York, 1964.
27. Rellley, C. N., Everett, G. W., Johns, R. H. Analytical Chemistry 27, 1955, p. 483.
28. Ruby, W. R., Tremmel, C. G. The Journal of Electroanalysis Chemistry, 12, 1966, p. 216.

29. Olson, C., Adams, R. N. *Analytical Chlm. Acta.*, 22, 1960, p. 582, citat în [8].
30. Lingane, J. J. *The Journal of Electroanalysis Chemistry* 1, 1960, p. 379.
31. Wong, C. P., Schrag, L. J., Ferry, J. D. *The Journal of Polymer Science*, 9, 1971, p. 1725.
32. Prager, S. *The Journal of Chemical Physics*, 21, 1953, p. 1344.
33. Yasuda, H., Lamaze, C. E., Peterlin, A. *The Journal of Polymer Science, A-2*, 9, 1971, p. 1117.
34. Ansel, P., Chanal, J. L. *The Journal of Chemical Physics*, 69, 1972, p. 1010.
35. Green, A., Rumens, M. G. *The Journal of Photographic Science*, 19, 1971, p. 149.
36. Blumberg, I. B., Davidkiñ, I. M. *Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii*, 8, 1963, p. 81.
37. Blumberg, I. B., Novatkaia, T. A., Obolianinova, N. A., *Tr. Leningradskii Institut Kinoinjinerov*, 5, 1959, p. 200.
38. Bromberg, A. V., Malițeva, O. S. *Jurnal Prikladnoi Himii*, 20, 1947, p. 539.
39. Mihail, R., Irod, A. *Revista de chimie*, 24, 2, 1973, p. 117.
40. Mihail, R., Irod, A. *Revista de chimie*, 24, 3, 1973, p. 189.
41. Irod, A., Mihail, R., *Poligrafia*, nr. 1, 1973, p. 30.
42. West, L. E., Lloyd, Z. *Photographic Science and Engineering*, 9, 1965, p. 398.
43. Levenson, G. I. P., *The Journal of Photographic Science*, 15, 5, 1967, p. 215.
44. West, L. E. *Photographic Science and Engineering*, 3, 1959, p. 283.
45. Green, A. și Levenson, G. I. P. *The Journal of Photographic Science*, 20, 1972, p. 205.
46. Flynn, F. M. și Levine, H. A. *Photographic Science and Engineering*, 8, 1964, p. 275.
47. Levis, E. J., Soper, A. K. *The Journal of Science Instruments*, 27, 1950, p. 242.
48. Jopling, D. W. *Science et Industrie Photographique* 23, 1952, p. 252.
49. Moll, P., *Mitteilung Forschung Agfa Leverkusen III*, 1961, p. 215.
50. Irod, A. *Celuloză și hirtie*, 20, 1971, p. 71.

3.

DEVELOPAREA

Developarea cuprinde procesele de difuzie și reacțiile chimice care permit formarea imaginii vizibile pe emulsiile fotosensibile expuse.

Developarea este etapa cea mai complexă și mai importantă în prelucrarea emulsiilor fototehnice. Complexă, deoarece depinde de foarte mulți factori fizico-chimici, legați de emulsia fotosensibilă și nivelul expunerii, de rețeta revelatorului și de factorii de mediu. Dealtfel, până la apariția mijloacelor automate de prelucrare developarea a fost considerată o operație tehnologică atât de sensibilă, încât în condiții industriale nu putea fi asigurată reproductibilitatea în limitele necesare. Importantă, deoarece permite obținerea imaginilor cu parametri tehnici cei mai înalți prin folosirea cât mai corespunzătoare a posibilităților oferite de fiecare emulsie fotosensibilă în parte, conform destinației sale.

Preocupările deosebite în laboratoarele specializate pentru cercetarea tuturor aspectelor legate de developare, au contribuit și ele la imaginarea și apoi realizarea practică de-a lungul anilor a unor materiale fotosensibile și de prelucrare noi sau perfecționate, cu destinații dintre cele mai diverse.

Acestui domeniu i se va acorda și în prezenta lucrare o atenție deosebită, capitolul 3 cuprinzând o sistematizare a cunoștințelor devenite clasice sau a celor mai recente din literatura de specialitate a ultimilor ani. Astfel, subcapitolele vor prezenta aspecte legate

de : formarea imaginii latente prin expunerea la lumină, formarea imaginii vizibile prin dezvoltare, sistemul de corelare a efectului dezvoltării prin factorii de influență în prelucrarea emulsiilor fotosensibile expuse, componenții revelatorului și tipurile de revelatori pentru dezvoltarea filmelor și hîrtilor fototehnice.

3.1. FORMAREA IMAGINII LATENTE

Sub influența luminii un cristal de halogenură de argint suferă modificări, care în principal se referă la fotoconductibilitate și la fotoliză. Acestea sînt importante în cunoașterea mecanismelor ce stau la baza transformărilor din cristalele de halogenură de argint sub influența expunerii. Pentru prelucrarea emulsiilor fotosensibile efectul principal al transformărilor îl constituie formarea imaginii latente, aceasta reprezentînd scheletul viitoarei imagini vizibile. În continuare se vor prezenta numai acele elemente strict necesare înțelegerii formării imaginii prin prelucrarea filmelor.

3.1.1. FOTOCONDUCTIBILITATEA

Una dintre caracteristicile importante ale cristalelor de halogenură de argint este proprietatea de a deveni bune conducătoare de electricitate în prezența luminii. Fiind provocată de lumină (la întuneric cristallul de halogenură de argint este un izolator electric) această proprietate, care se datorește electronilor liberi și în mai mică măsură ionilor mobili, se numește fotoconductibilitate. În legătură cu acest aspect, se vor face referiri la efectele directe asupra : deplasării fotoelectronilor, coeficientului de absorbție a luminii, găurilor pozitive, capcanelor de electroni, deplasării ionilor mobili de argint.

Fotoelectronii. În cristallul de halogenură de argint electronii se mișcă pe anumite nivele energetice

cuantificate, bine determinate ce alcătuiesc banda de valență. Aceasta se continuă cu o zonă energetic interzisă prezenței electronilor. Zona interzisă este limitată spre exterior de banda sau zona de conducție caracterizată prin nivel energetic continuu, necuantificat (fig. 3.1, a) [1, 2].

Dacă toate stările unui nivel sînt ocupate sau lipsite de electroni, cristalul nu conduce curentul electric. Cristalul poate conduce curentul electric numai dacă în banda de conducție există cel puțin un electron liber sau dacă în zona cuantificată există cel puțin un

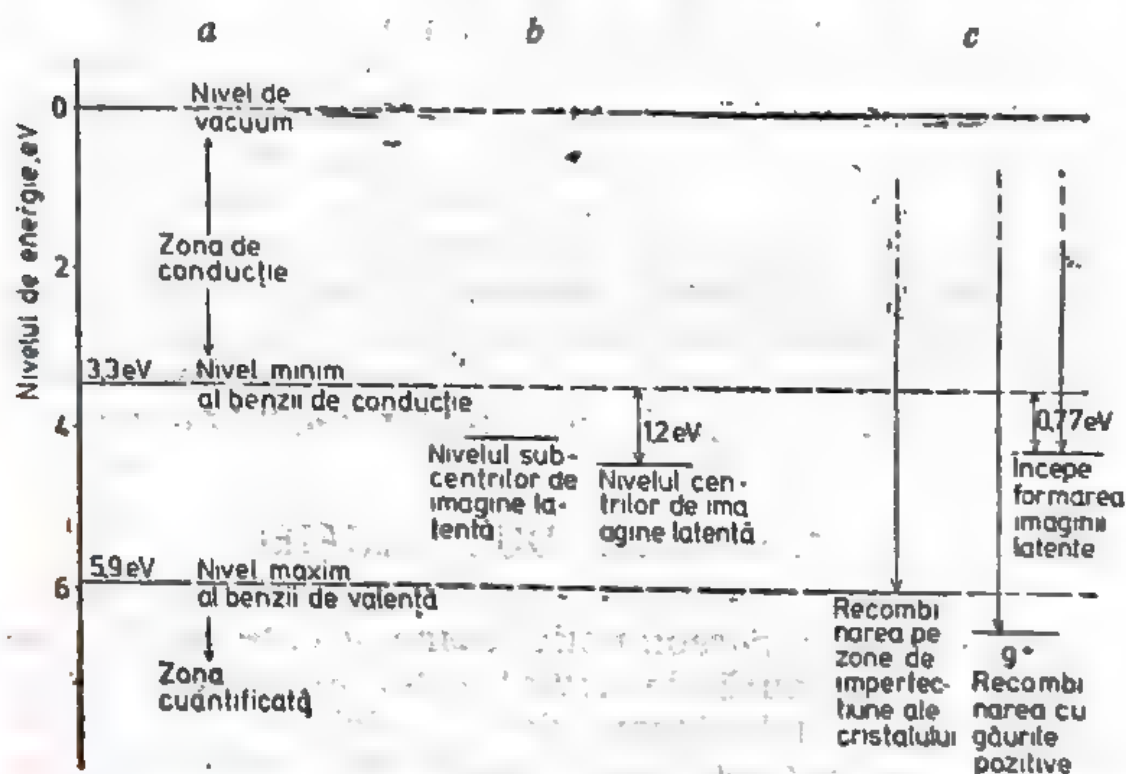


Fig. 3.1. Reprezentarea nivelurilor energetice în cristalul de halogenură de argint (a). Localizarea nivelurilor subcentrilor și centrilor de imagine latentă sub zonă de conducție (b). Posibilitățile de captare a fotoelectronilor din zona de conducție în banda de valență sau sub zona de conducție (c).

loc liber. Un electron aflat în zona de conducție se poate mișca liber în cristal deoarece fiecare regiune a acesteia asociată oricărui nucleu din cristal, corespunde unui nivel energetic minim. La cristalul de bromură de argint spre exemplu trecerea unui electron

de pe nivelul 5s al argintului pe nivelul 4p al bromului asigură starea de ioni a acestora în rețea*. În acest fel nivelul 4p se integrează zonei cuantificate iar 5s zonei de conducție. Banda 5s este extinsă la tot cristalul și orice electron trecut în această zonă poate circula în tot cristalul.

Dacă saltul electronului pe un nivel energetic superior se datorește acțiunii luminii, acesta poartă denumirea de fotoelectron, iar fenomenul de mărire a conductibilității electrice a cristalului pe această cale — fotoconductibilitate.

Fenomenul de fotoconductibilitate a fost pus în evidență prin urmărirea conductibilității cristalului plasat între doi electrozi și iluminat cu radiații de diferite lungimi de undă. Fotoconductibilitatea cristalului este maximă pentru o anumită valoare a lungimii de undă, după unii autori fiind situată în domeniile 365—384 nm pentru AgCl, 365—460 nm pentru AgBr și 365—470 nm pentru AgI [3].

Absorbția luminii. Prin iradierea unui cristal de halogenură de argint cu un fascicul de lumină și studierea efectului la un spectrofotometru, se constată o absorbție optică diferențiată în funcție de lungimea de undă a luminii [4, 5]. Apariția benzilor de absorbție se datorează salturilor de electroni pe nivele energetice superioare, din poziția normală a repartiției electronilor în cristal. Coeficientul de absorbție are valoarea maximă în domeniul ultraviolet, iar reprezentarea grafică a acestuia în funcție de lungimea de undă a luminii formează curba de absorbție caracteristică a cristalului.

Pentru fiecare dintre curbele caracteristice corespunzătoare clorurii, bromurii și iodurii de argint apar absorbții diferențiate cu vîrfuri (maxime de absorbție), la mai multe lungimi de undă. Se poate totuși aprecia un maxim evident la iodura de argint în zona 425,5 nm

* La ionul de argint distribuția energetică a electronilor este $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ iar la ionul de brom este $2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

și pentru celelalte halogenuri absorbții extreme în zonele 260 nm pentru AgCl și 200 nm pentru AgBr [6, 7].

Schimbările compoziției chimice a cristalului de halogenură de argint și a condițiilor exterioare modifică diferențiat curbele de absorbție caracteristice:

— Prin modificarea temperaturii de la 20 la 700°K s-a observat o deplasare ușoară a apariției absorbției optice — începutul curbei caracteristice a cristalului — spre lungimi de undă mai mari. Apariția absorbției pentru bromura de argint s-a deplasat astfel din zona 450 nm pentru 20°K în zona 650 nm pentru 700°K [7].

— Prin analizarea cristalelor mixte de halogenuri de argint la temperatura camerei, s-au obținut de asemenea deplasări ale zonelor de apariție a absorbției

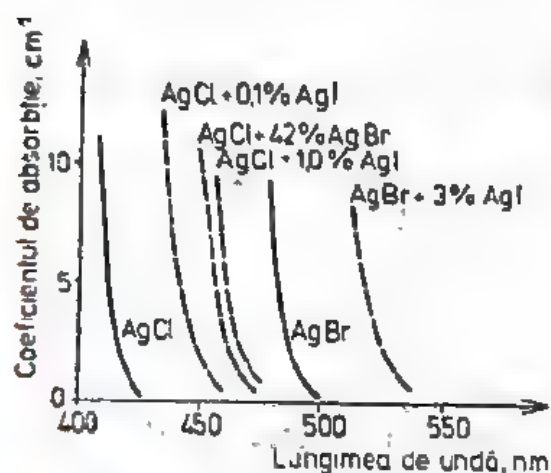


Fig. 3.2. Influența cristalelor mixte de halogenură de argint asupra începutului curbei caracteristice de absorbție. Impurificarea cristalelor pure deplasează curba de absorbție spre lungimi de undă mai mari.

spre lungimi de undă mai mari (fig. 3.2) [8]. Adăosul de iodură de argint, 1 și 3 moli %, a produs deplasări de circa 50 nm la clorura de argint și respectiv 35 nm la bromura de argint.

— Impuritățile de sulf, seleniu, telur [9] cupru [10], oxigen, cobalt, nichel [11], conținute de bromura de argint, deplasează de asemenea apariția absorbției optice spre valori mai mari ale lungimii de undă. Pentru impuritățile

de telur, spre exemplu, deplasarea corespunzătoare a capătului curbei față de cristalul pur de bromură de argint este de circa 170 nm (de la 500 nm la 670 nm). Impuritățile modifică puternic curbele caracteristice ale cristalului de halogenură de argint, deplasând absorbția în zona vizibilă, dacă determinarea se face după expunerea prealabilă a cristalului la lumină.

În toate aceste cazuri, deplasarea începutului absorbției spre lungimi de undă mai mari ale luminii de analizare, indică apariția modificărilor în cristal pentru energii $h\nu$ mai mici ale fotonilor (cuantelor de lumină). Această situație este, așa cum se va arăta în continuare, favorabilă formării imaginii latente prin expunerea la lumină, cel puțin într-o parte a domeniului vizibil.

Trebuie remarcat de asemenea că în anumite limite absorbția caracteristică a luminii, fotoconductibilitatea și sensibilitatea spectrală a emulsiei fotosensibile coincid, ceea ce dovedește legătura directă între aceste fenomene [12, 5].

Capcane de electroni. Prezența imperfecțiunilor în cristalul de halogenură de argint deformează local câmpul electric al acestuia, făcând posibilă introducerea unor nivele discrete de energie în zona interzisă dintre banda de conducție și banda de valență [1, 13, 14]. Un mare număr de imperfecțiuni sînt localizate sub zona de conducție și formează gropi de potențial sau capcane pentru captarea de electroni (fig. 3.1, c). Astfel, un fotoelectron din zona de conducție poate fi reținut de aceste capcane. Capcanele reprezintă nivelul energetic de inițiere în formarea imaginii latente [1].

Numeroase cercetări au confirmat importanța imperfecțiunilor fizice sau chimice în crearea centrilor de sensibilitate pentru formarea centrilor de dezvoltare [4]. În fig. 3.3 sînt reprezentate principalele imperfecțiuni fizice ale unui cristal de halogenură de argint [1]. De aici mai rezultă și o situație de probabilitate crescută în formarea imaginii latente explicată prin creșterea adîncimii potențialului unei capcane în zona unui ion de argint situat pe o imperfecțiune de colț și în zona unui ion de argint interstițial B caracterizat prin mobilitate superioară față de alți ioni din rețea.

La cristalele de clorură și bromură de argint la temperaturi scăzute, precum și la cristalele de halogenură de argint mixte sau impurificate s-a observat în anumite condiții emisia unei radiații vizibile numită

luminiscentă. Luminiscenta se datorează eliberării energiei prin recombinarea într-un anumit fel a electronilor cu capcane localizate în banda de valență sau zona interzisă (fig. 3.1, c) [1]. La recombinarea cu un atom de iod (imperfecțiune la cristalul de bromură de ar-

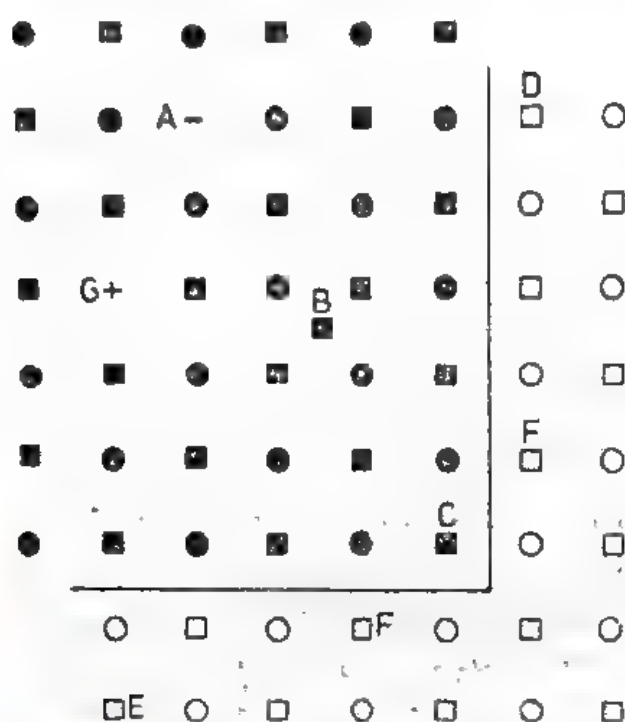


Fig. 3.3. Reprezentarea ipotetică a unor imperfecțiuni fizice la cristalul de halogenură de argint.

Punctele negre reprezintă ionii de argint ■ și brom ● dintr-un plan paralel cu un strat vecin situat sub acesta (terase) reprezentat prin puncte deschise. Liniile reprezintă muchiile teraselor iar literele au următoarele semnificații:

A — nod vacant sau nod liber cationic; B — ion interstițial de argint; perechea AB — defect de tip Frenkel; G — nod vacant sau nod liber anionic; perechea AG — defect de tip Schottki; C — ion în vecinătatea unei dislocații de colț; F CF — linia cea mai proba-

bilă de formare a imaginii latente; E și D — ioni de argint în apropierea terasei superioare având valori formale de sarcini electrice compensate diferit de ionii înconjurători.

gint) are loc emisia unei luminiscente verzui, iar la recombinarea cu o gaură pozitivă din banda de valență emisia unei luminiscente portocalii [1, 15].

Găuri pozitive. Absorbția unei cuante de lumină în cristalul de bromură de argint poate provoca trecerea unui electron din zona cuantificată a ionului de brom în zona de conductibilitate. Acesta rămâne cu un deficit de sarcină negativă, o așa-numită gaură pozitivă sau gaură în nivelul părăsit. Se formează astfel o pereche electron liber-gaură pozitivă [5, 1]. Pierderea electronului de la ionul de brom echivalează cu formarea unui atom de brom [16].



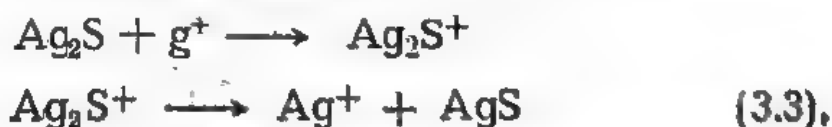
Gaura pozitivă, g^+ , creată prin pierderea electronului, se va deplasa prin trecerea repetată a unui electron de la ionul vecin la atomul neutru de halogen format. Găurile pozitive pot difuza astfel pînă la suprafața cristalului unde sînt captate de un ion de halogen localizat probabil [17] pe o imperfecțiune fizică sau chimică a cristalului. Aceasta convertește definitiv un ion de halogen în atom de halogen care poate fi eliberat:



În emulsia fotosensibilă există, așa cum se va arăta, posibilitatea legării chimice a atomului de halogen de către un acceptor de halogen care poate fi chiar gelatina ce înconjură cristalul.

Ioni mobili de argint. În afara fotoelectronilor și a găurilor pozitive, prin absorbția luminii în cristalele de halogenură de argint se produce o conductibilitate de tip ionic. Aceasta se manifestă în principal prin transportul ionilor de argint spre zonele de formare a imaginii latente. Ionii de argint care participă la mișcarea către aceste zone și provin de la localizările imperfecțiunilor fizice și chimice în cristal sînt:

— Ionii de argint interstițiali, localizați într-o poziție intermediară față de nodurile rețelei ideale și care se presupun că apar preferențial la impurificarea cu sulfură de argint. Aceasta, sub influența luminii și după captarea unei găuri pozitive se descompune cu formarea unui ion de argint interstițial:



— Ionii de argint din zone necompensate din punct de vedere al sarcinilor electrice în cristal, datorate dislocațiilor de tip elicoidal, de tip colț, de tip curbiliniu precum și liniilor sau zonelor de delimitare a două tipuri de aranjare a ionilor în rețea (v. și fig. 3.3.).

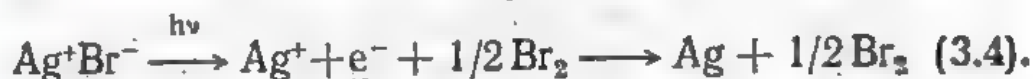
— Ionii de argint formați în urma reacției de fotoliză prin dezechilibrarea electrică locală la combinarea

unui ion de brom cu o gaură pozitivă, așa cum se va arăta și în continuare.

Mobilitatea ionilor de argint este cu câteva ordine de mărime mai mare la suprafața cristalului (imperfecțiune datorată necompensării sarcinilor electrice din rețea spre exterior) și încetează practic pentru întreg cristalul la temperaturi scăzute. În fig. 3.1, c este reprezentat începutul formării imaginii latente prin captarea unui electron și a unui ion de argint la 0,77 eV sub nivelul benzii de conducție [5].

3.1.2. FOTOLIZA

Prin expunerea cristalului de halogenură de argint la lumină, are loc descompunerea chimică parțială a halogenurii de argint, numită fotoliză. Se formează în acest fel fotoelectroni, atomi de brom, așa cum s-a arătat, precum și atomi de argint:



Argintul metallic, format în urma descompunerii fotolitice, se prezintă ca aglomerări limitate la un număr oarecare de atomi. Aceasta este o caracteristică specifică cristalelor de halogenură de argint și reprezintă una dintre proprietățile care le fac convenabile folosirii în emulsie fotosensibile.

Formarea argintului fotolitic. Prin expunerea prelungită la lumină a cristalului de halogenură de argint, are loc formarea unor agregate de tip molecular alcătuite din câțiva atomi de argint sau de tip „coloidal” formate din mai mulți atomi de argint cu o mărime aparent limitată maxim la 10 nm [4]. Formarea argintului metallic în acest caz produce înnegrirea locală a cristalului, ceea ce la nivelul întregii emulsii fotografice are ca efect o înnegrire vizibilă cu ochiul liber. Natura chimică a agregatelor care înnegresc și opacizează local cristalul a fost determinată experimental în diferite moduri. Prin determinarea absorbției unui asemenea cristal la spectrofotometru, s-a constatat exis-

tența unei curbe largi în regiunea vizibilă a spectrului, cu un maxim în apropierea lungimii de undă de 550 nm, specific argintului metalic [4].

Imaginea latentă obținută la expuneri moderate este invizibilă cu ochiul liber. Prin expunerea limitată la lumină a cristalului de halogenură de argint (domeniul folosit în practica fotoreproducerii) are loc formarea în număr limitat a atomilor de argint în nuclee sau centri de imagine latentă. Imaginea latentă este privită ca un stadiu anterior în formarea agregatelor de argint vizibile, produse prin descompunerea fotolitică avansată, și ca un schelet al viitoarei imagini făcută vizibilă prin operația de dezvoltare. Cantitatea expunerii delimitează descompunerea fotolitică și oprirea la stadiul de imagine latentă, ce prezintă importanță în prelucrarea filmelor. Prin operația de dezvoltare, sub acțiunea unei soluții chimice reducătoare, are loc formarea imaginii vizibile prin înnegrirea selectivă. Înnegrirea prin dezvoltare se datorează zonelor din cristal expuse suficient la lumină, și zonelor din cristal neexpuse la lumină dar caracterizate printr-o sensibilitate crescută la mediile reducătoare (conducind la formarea voalului în prezența prelungită a revelatorului). Nu produc înnegrire prin dezvoltare zonele din cristal expuse insuficient sau neexpuse. Așadar, imaginea latentă reprezintă schimbările care au loc în emulsia filmului sub influența luminii și care conferă capacitatea de dezvoltare selectivă. Imaginea latentă poate fi considerată deci ca fiind formată din totalitatea zonelor cristalelor de halogenură de argint afectate de expunere și active pentru dezvoltare.

Zonele sau centrii activi pentru reacția de dezvoltare pot fi ordonați astfel [4]:

Centri de dezvoltare, care au probabilitatea maximă de dezvoltare, cu soluții de revelatori, în orice condiții. Ei sînt fie centri de imagine, fie centri de voal, după cum probabilitatea de dezvoltare este legată sau nu de expunerea la lumină.

— Centri latenți de dezvoltare, care au probabilitatea peste 0,5 de a se dezvolta cu soluții de reve-

latori. Ei sînt fie centri de imagine latentă, fie centri de voal latenți, după cum probabilitatea de dezvoltare se datorește sau nu expunerii la lumină.

— Centri latenți de subdezvoltare sau subcentri latenți de dezvoltare, care au probabilitate mai mică de 0,5 de a se dezvolta cu soluții de revelatori. Ei sînt alcătuiți din centri latenți de subimagine sau subcentri de imagine latentă, dacă probabilitatea de dezvoltare se datorește expunerii la lumină.

În practică, condițiile de formare și caracteristicile centrilor de imagine latentă pe de o parte și condițiile de dezvoltare pe de altă parte fac imposibilă delimitarea strictă a centrilor dezvoltabili de cei nedezvoltabili. Aceasta înseamnă că, într-o prelucrare ipotetică a unei emulsii expuse, situația constatată după dezvoltare ar putea fi următoarea :

— centrele cu probabilitate de dezvoltare apropiată de unitate au fost dezvoltate în totalitate ;

— o mică parte a centrilor imaginii latente, deși au probabilitatea de dezvoltare peste 0,5, nu s-au dezvoltat ;

— o mică parte a subcentrilor de imagine latentă deși au probabilitatea de dezvoltare sub 0,5, au fost dezvoltați.

Datorită diferenței semnalate între centrii efectiv dezvoltați și cei dezvoltabili, pentru definirea strict teoretică a imaginii latente se consideră că aceasta este alcătuită din centri cu probabilitatea de dezvoltare mai mare de 0,5, dar, pentru o mai bună înțelegere a tuturor fenomenelor legate de imaginea latentă, se va extinde limitarea de mai sus considerînd în continuare că imaginea latentă este alcătuită din centri dezvoltabili.

Bineînțeles că numărul atomilor de argint necesar pentru a forma un centru de imagine latentă dezvoltabil nu este același, el depinde de tipul emulsiei, expunere și condițiile de dezvoltare [18, 19] :

— Un singur atom de argint format este nestabil termodinamic. Durata sa de viață este de ordinul a

cîteva secunde. În acest stadiu, pentru anumite condiții însă se atribuie totuși o foarte mică șansă de dezvoltare.

— Majoritatea cristalelor unei emulsii necesită pentru dezvoltare un nucleu stabil format cel puțin din doi atomi de argint. Probabilitatea de dezvoltare nu depășește însă valoarea 0,5.

— Pentru o probabilitate de dezvoltare mai mare de 0,5 rezultatele diverșilor autori indică un centru de imagine latentă reprezentat de un nucleu format din trei, cel mai adesea patru sau chiar mai mulți atomi de argint.

Fotoliza halogenurii de argint printr-o reacție de tipul (3.4) a fost confirmată experimental:

Un cristal de halogenură de argint este plasat între două plăci ale unui condensator și expus cu lumină ultravioletă printr-o deschidere a plăcii încărcate cu electricitate negativă [20]. În dreptul deschiderii are loc înnegrirea locală pe o zonă restrînsă a cristalului, dacă condensatorul este neîncărcat, sau înnegrirea pe o zonă mare în adîncimea cristalului spre placa pozitivă, în cazul încărcării condensatorului la tensiune înaltă. În interiorul cristalului aflat în cîmpul electric, în sensul placă negativă — placă pozitivă, are loc deplasarea fotoelectronilor formați prin absorbția luminii. Apariția înnegririi, numită fotolitică, explică mobilitatea fotoelectronilor și rolul acestora pe lângă ionii de argint în formarea atomilor de argint.

Același tip de experimentări dovedesc, în cazul unui cristal de bromură de argint [17] supus unui cîmp electric pulsatoriu, formarea preferențială a argintului spre polul pozitiv și deplasarea bromului (găurilor pozitive) spre polul negativ (fig. 3.4) [21]. Bromul este reținut de stratul de gelatină din imediata vecinătate a cristalului și în microfotografie poate fi recunoscut prin zonele cele mai întunecate datorate împrăstierii puternice a fasciculului de electroni ce servește la microfotografierea cristalului.

Randamentul fotolizei. Creșterea numărului agregatelor de argint în unitatea de volum sugerată de

imaginea din fig. 3.4, în cazul separării forțate a bromului, a fost confirmată de fotoliza în emulsiile fotosensibile ce conțin un acceptor de halogen. Acesta are rolul de a reține chimic sau de a ușura ieșirea în exteriorul cristalului a atomului de halogen creat prin

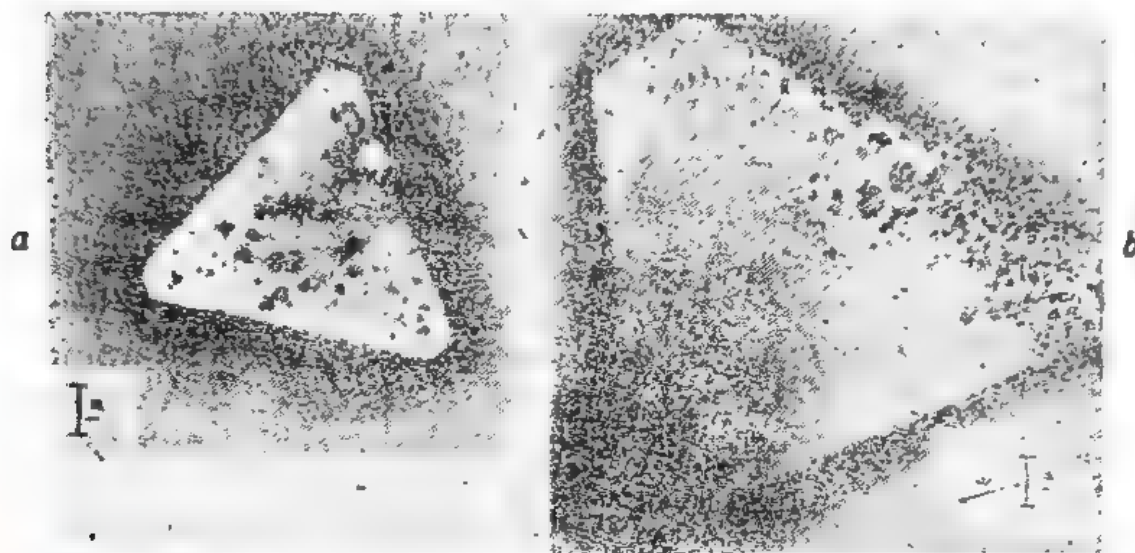
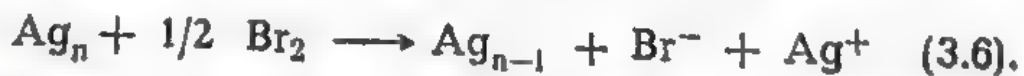


Fig. 3.4. Microfotografii realizate la microscopul electronic asupra unui cristal de halogenură de argint puternic expus la lumină. Distribuția uniformă a argintului fotolitic în cristal și a bromului împrejurul cristalului, (a); localizarea în câmp electric a argintului fotolitic spre polul pozitiv și a bromului (Br^+) spre polul negativ (b).

emisia unui fotoelectron. Se împiedică astfel fie posibilitatea de recombinare a bromului cu un electron:



ceea ce anulează schimbarea fotochimică anterioară, fie posibilitatea de distrugere prin oxidare a unui atom de argint dintr-un agregat Ag_n cu n atomi de argint:



Imaginile din fig. 3.5 exemplifică creșterea randamentului de formare a argintului fotolitic în prezența unui acceptor de halogen, b, spre deosebire de situația absenței acestuia, a [16]. Pe lângă gelatină, care nu reușește să capteze întreaga cantitate de halogen eliberat decât la expuneri mici, se folosesc și compuși chimici, cum ar fi nitritul de sodiu și acetatul de hidrazină

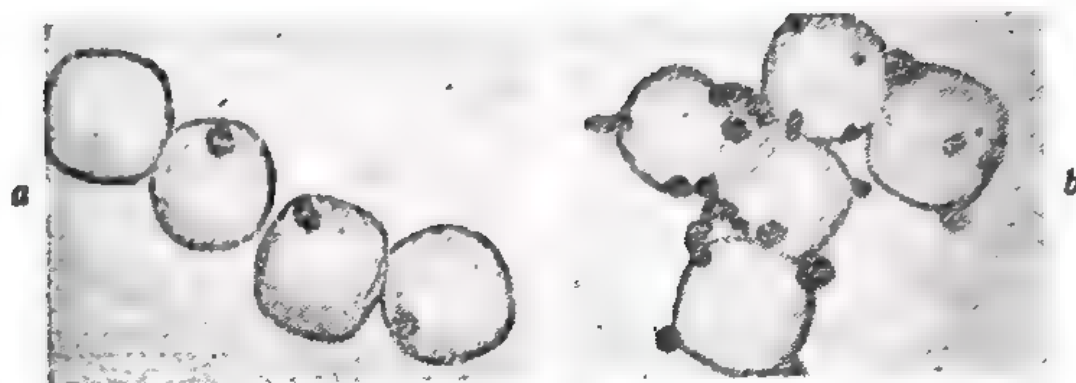
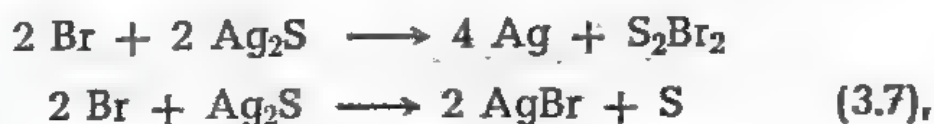


Fig. 3.5. Microfotografii executate la microscopul electronic asupra cristalelor de halogenură de argint expuse la lumină timp de 60 s. Punctele negre reprezintă zonele de argint vizualizate prin metoda „decorării cu aur” și mult mărite:
a — fără acceptor de halogen; *b* — cu acceptor de halogen.

(fig. 3.6) [22]. De asemenea, sulfura de argint prezintă în emulsie sub formă de impuritate cu rol de sensibilizator chimic acționează și ca acceptor de halogen [4]:



Pe lângă captarea găurilor, prin reacție cu bromul atomic sau molecular are loc și producerea de atomi de argint ce se absorb pe cristal. Aceștia joacă un rol deosebit în formarea imaginii latente. Prezența acceptorilor de halogen mărește randamentul fotolizei, care se consideră maxim în cazul eliberării unui atom de halogen și unui atom de argint pentru fiecare cuantă — foton — absorbită de cristalul de halogenură de argint [23].

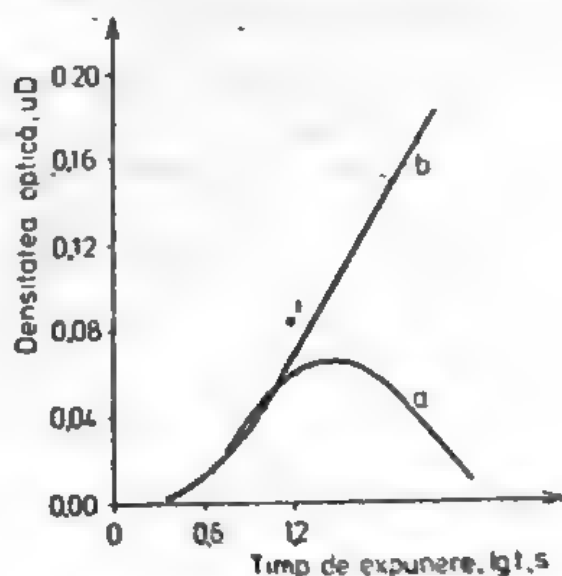


Fig. 3.6. Creșterea densității optice a imaginii latente în funcție de timpul de expunere:
a — emulsie netratată; *b* — emulsie tratată într-o soluție de nitrit de sodiu.

Eficacitatea fotolizei este puternic dependentă și de regiunea cristalului în care are loc absorbția cuan-
tei :

— Bromul eliberat provine în totalitate dintr-un strat din apropierea suprafeței cristalului de circa $0,3 \mu\text{m}$ grosime, absorbția luminii în interiorul cristalului fiind inefficientă [24]. În interiorul cristalului găurile pozitive nu pot difuza pînă la suprafață, astfel încît acestea se recombina cu electronii. Emulsiile fotosensibile folosesc însă cristale a căror dimensiune se încadrează în adîncimea de eficacitate a cuantelor de lumină.

— Argintul fotolitic se formează în cea mai mare parte în apropierea suprafeței cristalului. Astfel, argintul este concentrat într-un strat sub suprafață, în grosime de cîtiva micrometri, sau depozitul de argint se extinde pînă la suprafața cristalului, în cazul prezenței unui acceptor de halogen [4].

Eficacitatea fotolizei crește apreciabil și în cazul cristalelor de halogenură de argint impurificate chimic cu sulfuri, seleniuri, ioni de cupru etc.

3.1.3. MECANISMELE DE FORMARE A IMAGINII LATENTE

Se consideră că formarea imaginii latente are loc în două etape: 1) formarea unor subagregate sau nuclee de argint metalic stabile termodinamic dar nedevolopabile și 2) creșterea nucleelor pînă la o mărime ce le conferă și probabilitatea de dezvoltare peste 0,5.

Mecanismul formării imaginii latente în cele două etape a fost imaginat și susținut experimental de diverși autori. Se acceptă unanim că, construcția centrilor de imagine latentă (nucleelor de argint) este legată de fotoelectroni, ioni de argint, impurități preexistente și defecte ale rețelei cristalului de halogenură de argint. Acestea se combină astfel încît se formează nuclee alcătuite din atomi de argint și parțial alte metale provenite din impurități. În continuare se va accepta și noțiunea de nucleu ca definind intuitiv gruparea în atomi de argint ce formează nucleul viitoare imagini vizibile.

În literatura de specialitate sînt în general acceptate trei din mecanismele posibile de formare a imaginii latente care vor fi expuse în continuare: mecanismul Gurney-Mott, mecanismul Mitchell, denumite astfel după numele autorilor, și mecanismul suprasaturăției.

Mecanismul Gurney-Mott. Mecanismul imaginat de Gurney și Mott [25] presupune formarea subagregatelor de argint metalic ale imaginii latente (fig. 3.7) [4] prin succesiunea repetată a stadiului electronic și ionic în felul următor:

1) Prin acțiunea luminii asupra cristalului de halogenură de argint din emulsie se eliberează un fotoelectron care trece în zona de conducție. Acesta poate fi atras într-un centru de captare unde este localizat temporar, deoarece cristalul nu conține capcane pentru reținerea permanentă a unui electron. Adîncimea capcanei, adică nivelul său energetic, determină perioada τ de timp în care un electron va rămîne în capcană, înainte de a fi expulzat în zona de conducție, precum și probabilitatea de a fi recaptat în capcană. O relație orientativă bazată numai pe considerente geometrice stabilește în felul următor dependența duratei τ de viață de numărul N de capcane/cm³, de aria S a secțiunii transversale a capcanei și de viteza v de deplasare în cristal a electronilor [1]:

$$\tau = 1/N \cdot S \cdot v \quad (3.8)$$

S-a determinat astfel că un electron rămîne într-o capcană o durată de timp de ordinul 10^{-7} — 10^{-9} s în funcție de capacitatea acesteia — nivelul energetic — de a reține electroni. Expulzarea electronului și atragerea altor electroni continuă într-un ciclu repetabil pînă în momentul atragerii unui ion mobil de argint, cînd electronul se stabilizează combinîndu-se cu acesta și formînd un atom de argint (fig. 3.7, a).



Ionul mobil de argint provine din ionii de argint interstițiali ce se apreciază a fi prezenți în număr suficient în rețea. Considerînd că atracția ionului de argint în

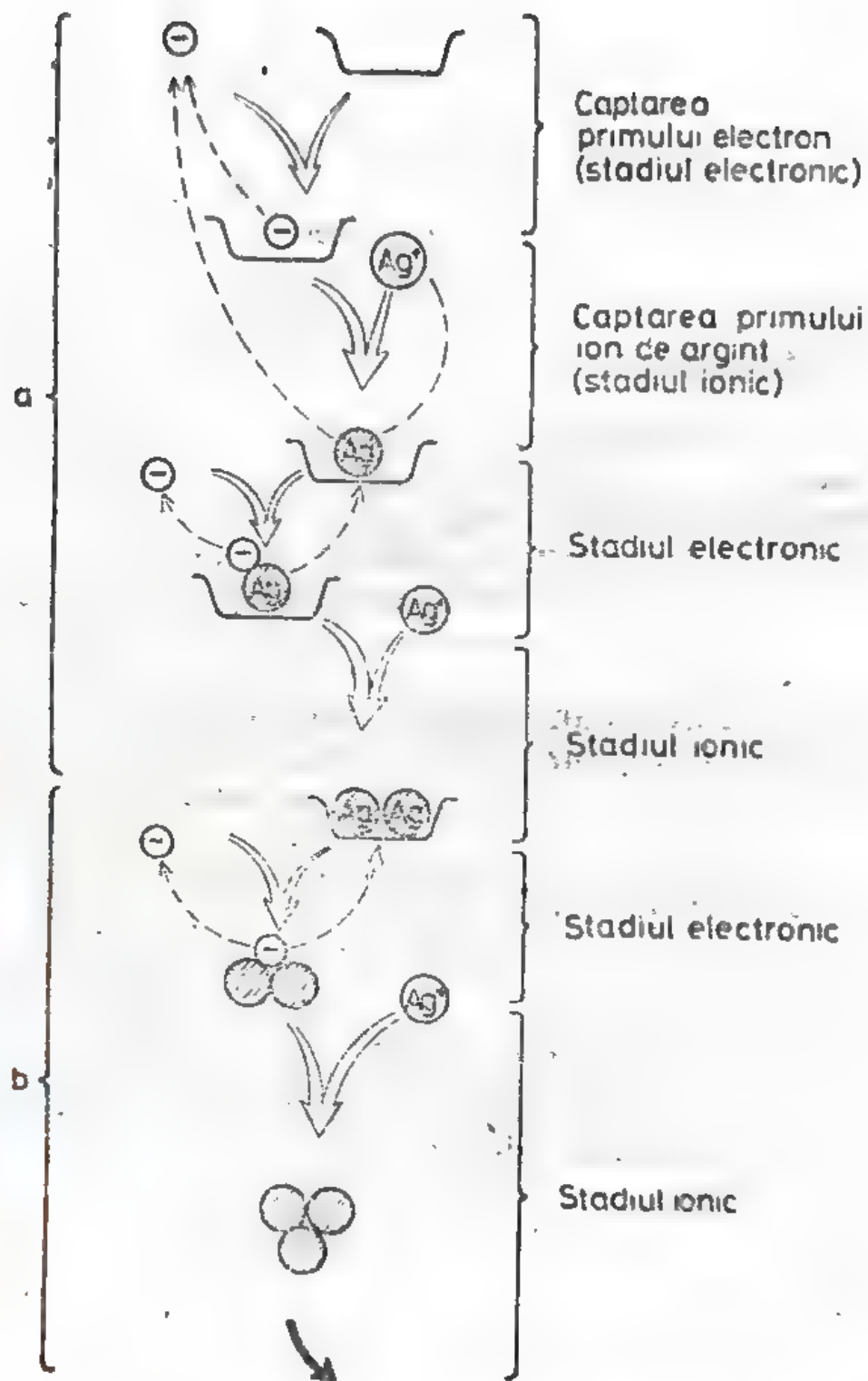


Fig. 8.7. Principiul Gurney-Mott de formarea imaginii latente. Mișcarea unui electron din zona de conducție până la o capcană și adăugarea unui ion de argint la aceasta:
a — formarea subcentrului stabil de imagine latentă din doi atomi de argint; **b** — formarea centrului stabil și dezvoltabil de imagine latentă din 3—4 atomi de argint.

capcana încărcată cu n sarcini negative are loc într-un câmp coulombian localizat în cristalul cu constanta dielectrică ϵ și conductivitatea ionică σ , durata τ pentru neutralizarea sarcinii electrice va fi [25]:

$$\tau = \frac{1,6 n \epsilon}{4 \pi \sigma} \quad (3.10),$$

în care 1,6 este o constantă de corecție. Ordinul de mărime al duratei de timp pentru etapa ionică calculat cu această relație este de 10^{-6} s.

Atomul de argint format nu este stabil, astfel că, după o perioadă critică de timp („durata de viață”) apreciată la 5—8 s, poate să expulzeze un electron. Pierderea și apoi recombinarea cu ionul de argint poate avea loc de mai multe ori. În final, electronul se poate eventual recombina cu o gaură, argintul trecând definitiv undeva în rețea sub formă de ion.

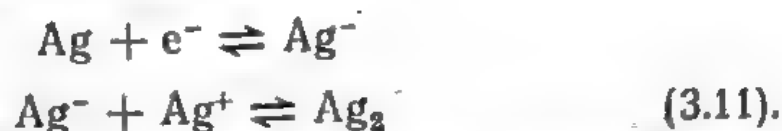
În timpul „duratei de viață”, primul atom de argint format devine o capcană mai puternică pentru atragerea electronilor. Atomul de argint mărește adâncimea capcanei pentru electroni până la 0,75 eV, așa cum rezultă și din tabelul 3.1 [1], reducând și bariera

Tabelul 3.1

Parametrii capcanelor de electroni înainte și după captarea primului electron

Felul capcanei	Secțiunea pentru captarea electronului	Adâncimea capcanei	Bariera de respingere pentru găuri	Durata de viață
Regiune cu exces de sarcini pozitive, Ag^+	$2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$	0,30 eV	0,27 eV	—
Primul electron captat	respinge electronii următori	0,15 eV	atrage găurile	max 10^{-8} s
Primul electron după atașarea unui ion mobil de argint	$2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$	0,75 eV	0,18 eV	5 s

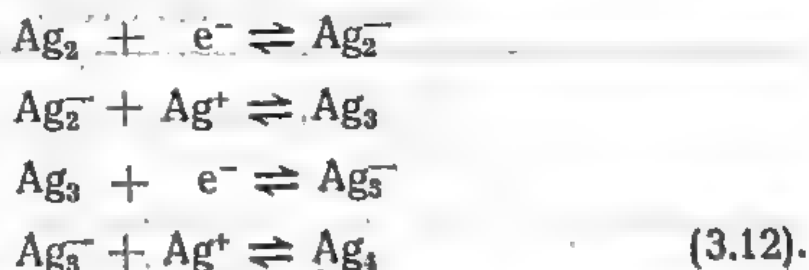
de respingere a găurilor, prin scăderea barierei de potențial față de ele. În acest fel, devine posibilă în continuare atragerea altui electron. După captarea celui de al doilea electron devine posibilă atragerea în continuare a altui ion mobil de argint, formându-se astfel un nucleu de doi atomi de argint.



Acest nucleu reprezintă subcentrul de imagine latentă și este stabil, avînd o durată de viață de ordinul a cîteva zile.

Probabilitatea de formare a subcentrului de imagine latentă depinde în principal de proprietățile fizice ale cristalului de halogenură de argint și de condițiile de expunere.

2) În continuare are loc trecerea de la etapa de formare a subcentrului stabil termodinamic la etapa de formare a centrului de imagine latentă, caracterizat prin probabilitate de dezvoltare mai mare de 0,5. Formarea acestui centru de imagine latentă are loc prin repetarea ciclului de captare a electronilor și ionilor de argint după ciclul descris anterior și reprezentat în fig. 3.7, b :



Este de reținut ca o caracteristică a mecanismului propus de Gurney-Mott, ordinea de succesiune a captărilor pentru formarea atomilor de argint : sosirea mai întâi a electronului și apoi a ionului de argint astfel că argintul nu depășește niciodată numărul electronilor.

Mecanismul Mitchell. Mecanismul propus de Mitchell [27, 28] consideră formarea nucleelor de argint metalic ale imaginii latente, fig. 3.8 [4], prin succesiune

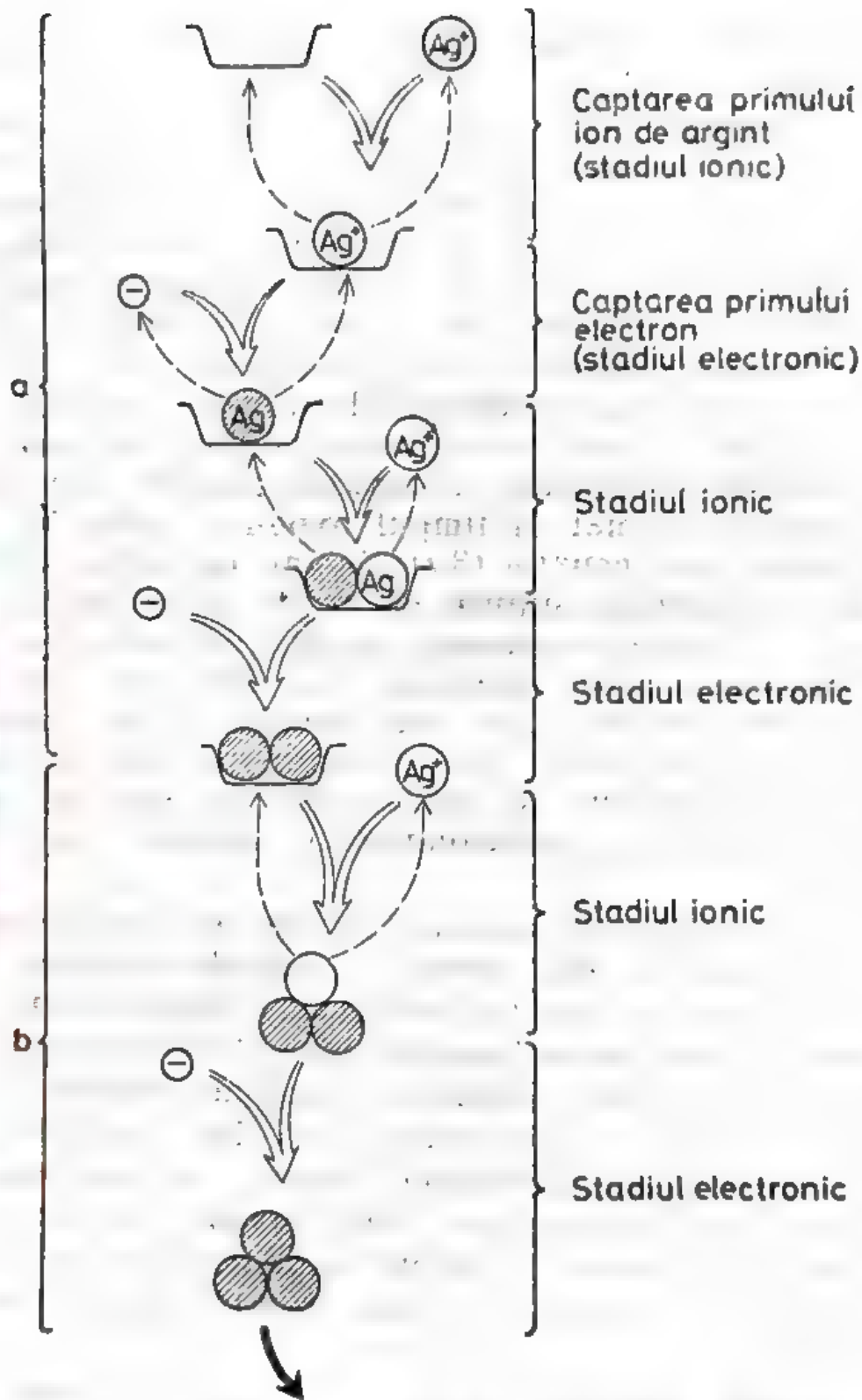


Fig. 3.8. Mecanismul propus de Mitchell pentru formarea imaginii latente. Deplasarea unui ion de argint pînă la o capcană și atragerea ulterioară în acest loc a unui electron:

a — formarea subcentrului stabil de imagine latentă din 2 atomi de argint; **b** — formarea centrului stabil și developabil de imagine latentă din 3—4 atomi de argint.

nea repetată a stadiului ionic și electronic, după cum urmează :

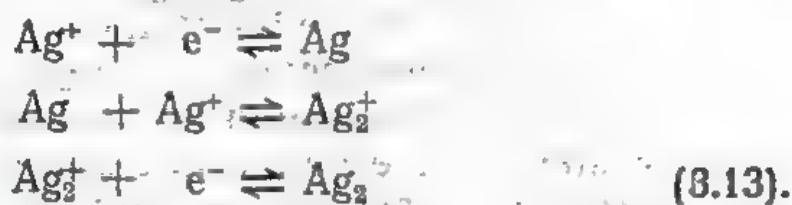
1) Datorită unor considerații de natură energetică, Mitchell presupune că capcanele superficiale de electroni pot fi adâncite (modificarea nivelului energetic) prin alăturarea unui ion de argint mobil. Inițial s-a acordat un rol determinant sulfurii de argint, existentă sub formă de impuritate în cristalul de halogenură de argint, pentru crearea capcanelor de electroni și concentrarea argintului fotolitic. Ulterior, în sprijinul teoriei lui Mitchell s-a determinat că centrii de sensibilitate (centrii de formare ai imaginii latente) sînt creați prin argintul format în timpul expunerii emulsiei, așa cum rezultă din ecuația (3.7). Atomii de argint formați din descompunerea sulfurii de argint atrag ioni de argint din cristal și se încarcă pozitiv, devenind o capcană ușoară pentru electroni. În orice caz, fie prin acest mecanism fie prin altul are loc inițial captarea unui ion de argint și apoi captarea unui electron (fig. 3.8, a). Eventual se poate considera sosirea simultană în capcană a electronului și ionului mobil de argint.

În concepția teoriei lui Mitchell, un ion de argint devine mobil în felul următor : găurile pozitive, formate în urma reacției le fotoliză, sînt atrase de un ion de brom așezat pe o imperfecțiune de colț situată pe suprafața cristalului. Rezultă o sarcină pozitivă locală care poate provoca deplasarea unui ion de argint vecin într-o poziție interstițială. Așadar, se presupune că ionii de argint interstițiali sînt formați ca urmare a reacției fotochimice în timpul expunerii și nu ca urmare a imperfecțiunilor în rețeaua cristalului la prepararea emulsiei.

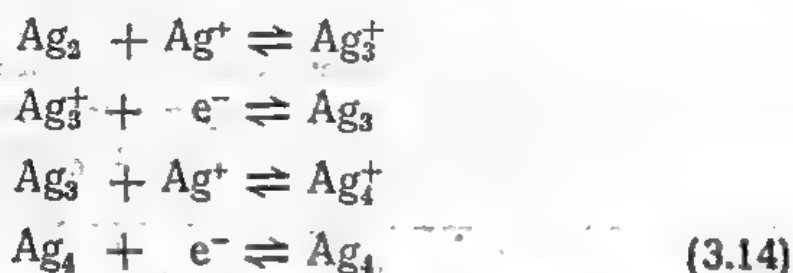
Atomul de argint format așa cum s-a arătat mai sus este instabil și poate reveni la un electron liber și la un ion de argint liber. Ordinea de expulzare începînd cu ionul de argint sau cu electronul, este legată și de sarcina electrică a locului respectiv : încărcarea pozitivă a imperfecțiunii pe locul căreia s-a format primul

atom de argint va avea drept consecință logică expulzarea în primul rând a ionului de argint.

Atomul de argint nu poate acționa ca o capcană pentru al doilea electron pînă ce nu captează al doilea ion de argint. Dacă electronul este captat înainte de pierderea noului ion de argint din capcană, are loc formarea subcentrului de imagine latentă alcătuită dintr-un nucleu stabil de doi atomi de argint. Mecanismul de alcătuire a subcentrului de imagine latentă este reversibil în fiecare etapă a sa, evoluția spre stabilitate fiind asigurată prin cicluri întîmplătoare de formare și regresie în trepte :



2) Mărirea subcentrului de imagine latentă continuă prin captarea succesivă de ioni de argint și fotoelectroni (fig. 3.8, b) :



Probabilitatea de pierdere a ionului de argint captat scade odată cu mărirea nucleului prin creșterea numărului de atomi de argint existenți în acel loc, în special dacă acesta este mai mare de trei.

În teoriile clasice ale formării imaginii latente, subcentrii de imagine latentă formați ca urmare a unei expuneri slabe sau ca urmare a reducerii centrilor de sensibilitate sînt intermediarii centrilor imaginii latente. Aceștia se formează printr-un proces de creștere continuă prin captarea succesivă (sau simultană) mai întîi a ionilor de argint și apoi a fotoelectronilor sau invers, așa cum rezultă din cele două teorii de mai sus.

Deși în general acceptate, aceste teorii nu concordă cu calculele termodinamice [22]. Una dintre nepotriviri se referă la faptul că un nucleu cu 1-2 atomi de argint captează preferențial găuri pozitive (g^+) și nu electroni, așa cum s-a presupus [22, 28]. Nucleele de argint, în funcție de numărul de atomi conținuți, prezintă proprietăți diferite, explicabile termodinamic prin energia liberă minimă asigurată sistemului printr-o anumită transformare.

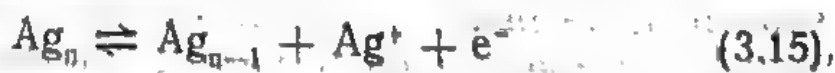
În tabelul 3.2 se dau valorile calculate prin considerații termodinamice pentru energia liberă ΔE de formare a nucleelor de argint în funcție de numărul n de atomi de argint conținuți de acestea [29]. Rezultă că valoarea cea mai mare a energiei libere (calculată pentru o valoare medie a expunerii) și deci nucleul cel mai stabil corespunde la numărul de 4 atomi de argint, ceea ce concordă cu observațiile unanim acceptate privind stabilitatea termodinamică a centrilor de imagine latentă formați din patru atomi de argint.

Tabelul 3.2

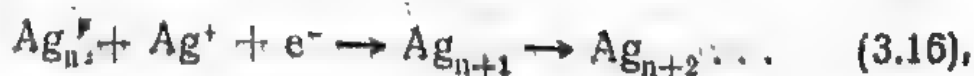
Energia liberă ΔE de formare a nucleelor cu n atomi de argint [17]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta E \cdot 10^{12}$ (ergi)	1,19	1,54	1,68	1,71	1,67	1,57	1,46	1,25	1,06	0,83

Nucleele mai mici de patru atomi tind să micșoreze energia liberă a sistemului prin descompunere într-un echilibru nestabil ($E \sim n$):



iar nucleele mai mari de 4 atomi tind să micșoreze energia liberă a sistemului prin creșterea mărimii ($E \sim 1/n$)



De asemenea se acceptă termodinamic că, cu cât valoarea numărului n este mai mică cu atât nucleul acceptă mai ușor găuri (g^+). Peste un anumit număr de atomi de argint într-un nucleu, captarea electronilor este dominantă. Demarcația între cele două tendințe nu este strictă și depinde printre altele de nivelul expunerii (fig. 3.9) [29]. Din grafice mai reiese că la nivele mai înalte de expunere ($3 \cdot 10^3$ fotoni/ μm^3 cristal), deci la exces de fotoelectroni, captarea electronilor devine dominantă la nuclee cu 1-2 atomi de argint, în timp ce la intensități mai scăzute ale iluminării ($3 \cdot 10^{-1}$ fotoni/ μm^3 cristal) captarea electronilor prezente în număr mai mic și mărirea pe această cale a nucleului este posibilă termodinamic abia de la nucleele cu 7-8 atomi de argint.

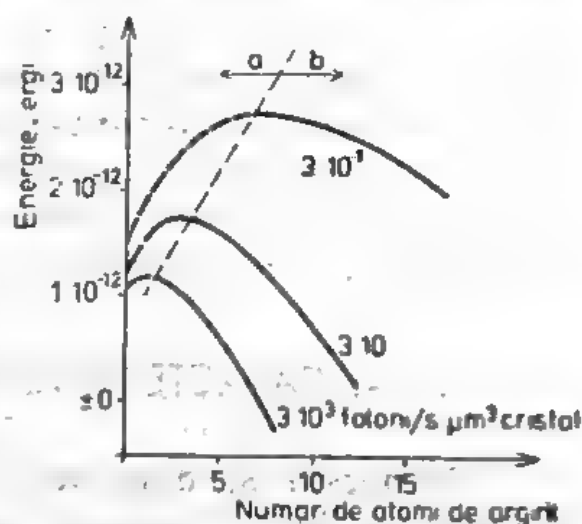
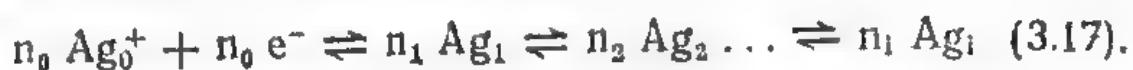


Fig. 3.9: Modificarea energiei libere în funcție de numărul de atomi de argint ce formează centrul de imagine latentă pentru trei valori de expuneri (fotoni pe secundă și pe micrometru cub din cristal). Zona *a* și *b*, de o parte și alta a liniei punctate, delimitează captarea preferențială de găuri (g^+) și respectiv electroni (e^-).

Considerentele termodinamice în formarea imaginii latente au condus la o teorie ce ar putea fi numită a suprasaturației.

Mecanismul suprasaturației. Se acceptă că argintul preexistent expunerii se separă în soluție solidă prin suprasaturație din halogenura de argint. Separarea argintului în soluție solidă suprasaturată se produce în timpul preparării emulsiei, în etapa de sensibilizare chimică, prin reducerea sau prin reacțiile chimice provocate de sensibilizarea cu sulf. Argintul se localizează în zonele cunoscute ca centrii de sensibilitate (imperfecțiuni chimice și fizice în rețeaua cristalului), iar

soluția solidă suprasaturată apare ca un cvasiechilibru al acestor nuclee primare [22].



Stabilitatea relativă a stării de suprasaturație și evitarea formării nucleelor de argint în această etapă este limitată de echilibrul termodinamic pînă în momentul expunerii. În funcție de condițiile expunerii și localizarea în zone adiacente centrilor de sensibilitate ai cristalului, se formează centrii de imagine latentă prin alăturarea nucleelor primare preexistente sau/și prin captare de fotoelectroni și ioni de argint.

3.1.4. CARACTERISTICILE IMAGINII LATENTE *

Dispersia și distribuția imaginii latente. Centrii de imagine latentă diferă între ei în funcție de natura emulsiei și condițiile expunerii. Diferențele se referă în principal la gradul de dispersie și modul de distribuție al centrilor de imagine latentă în volumul grăunțului de halogenură. Acestea depind de calitatea și distribuția centrilor de sensibilitate, de calitatea și intensitatea expunerii [30-32].

Imaginea latentă se poate forma la suprafața și în profunzimea cristalului, deosebindu-se astfel următoarele localizări ale imaginii latente: superficială, sub-superficială (pînă la o adîncime, față de suprafață, de circa 10 distanțe interionice ale rețelei cristalului) și internă.

În procesele obișnuite de expunere a filmelor foto-tehnice se formează în special imaginea superficială și sub-superficială, datorită reactivității maxime din această zonă ce conține o densitate ridicată de centri de sensibilitate. Imaginea latentă internă se formează în special la expunerile scurte și cu intensități foarte înalte.

La dezvoltare devine vizibilă mai întîi o imagine de suprafață și numai în condiții deosebite, la develo-

parea prelungită, apare și imaginea internă. Imaginea din zona suprafeței cristalului poate fi dezvoltată distinct într-un revelator superficial, deosebit de cel obișnuit prin aceea că sulfitul (compus ce produce, în anumite limite, dizolvarea halogenurii) este înlocuit printr-un antioxidant, de obicei acid ascorbic. Dezvoltarea distinctă a imaginii interne se poate face prin prelucrarea într-un revelator obișnuit după oxidarea centrilor de imagine latentă de la suprafața cristalului, spre exemplu într-o soluție 5—10% acid cronic [5].

Abaterile de la legea de reciprocitate. Emulsia fotosensibilă reacționează în mod diferit la expunerile It constante în funcție de valorile intensității I a sursei de expunere și ale timpului t de expunere. Altfel spus, pentru a obține același efect fotografic (aceeași densitate optică prin dezvoltare) va trebui să modificăm timpul de expunere în funcție de valoarea intensității sursei de lumină (fig. 3.10) [4]. Pentru valori

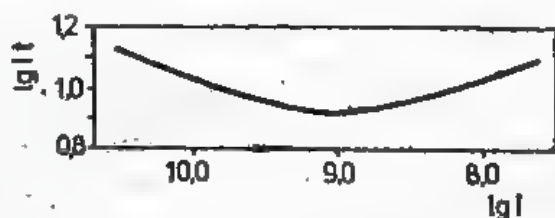


Fig. 3.10. Curba de reciprocitate pentru o anumită valoare a densității optice pe filmul prelucrat.

scăzute ale intensității I , Schwarzschild a stabilit legea reciprocității prin determinarea unui coeficient de corecție a timpului, $p=0,8$, pentru menținerea constantă a produsului $It^p=ct$ și transformarea pe această cale a curbei din fig. 3.10 într-o dreaptă paralelă cu axa absciselor :

$$\lg It^p = f(\lg I) \quad (3.18).$$

În practica fotoreproducerii, abaterea de la legea de reciprocitate trebuie încercată, atunci când este cazul, pentru fiecare film și în condițiile de lucru date. Cauzele abaterii de la curba de reciprocitate se explică prin caracteristicile de formare a imaginii latente. La inten-

sități scăzute, stadiile electronic și ionic permit formarea unui număr mic de centri de imagine latentă developabili, datorită „dizolvării” subcentrilor și creșterii centrilor ce reprezintă capcane mai eficace pentru localizarea argintului fotolitic. Acest efect de micșorare a numărului de centri trebuie compensat printr-o prelungire a timpului de expunere [4]. La intensități înalte, are loc formarea unui număr mare de subcentri nedevelopabili, ca urmare a eliberării unui număr ridicat de electroni și a imposibilității fixării acestora în capcane datorită stadiului ionic mult prea lent. Abaterile de la reciprocitate, datorită diferenței între duratele celor două stadii în formarea centrilor developabili, trebuie compensată și în acest caz prin prelungirea timpului de expunere.

Abaterile de la reciprocitate depind de mai mulți factori, printre care: lungimea de undă a sursei de expunere, proprietățile emulsiei, durata developării, temperatura, modul de efectuare a expunerii în una sau două trepte.

În acest ultim caz, expunerea a doua, efectuată după expunerea de bază, are ca efect micșorarea abaterii în partea stângă a curbei, pentru intensitate scăzută și durată prelungită de expunere, sau micșorarea abaterii în partea dreaptă a curbei, pentru intensitate înaltă și durată scurtă de expunere [4].

Modificări în timp ale imaginii latente. Imaginea latentă, imediat după formare, suferă spontan o serie de modificări în timp (1) sau în urma unei expuneri suplimentare (2).

1) *Creșterea și regresia imaginii latente în timp* se referă la creșterea rapidă a numărului centrilor de developare imediat după formarea sa, urmată de descreșterea lentă în timp a acestuia. Creșterea se obține pe seama regrupării imaginii latente ca urmare a dizolvării subcentrilor de dimensiuni mici și instabili. Aceștia pierd electroni și ioni de argint care pot fi captați de centrii mai mari învecinați ce reprezintă capcane adânci de electroni. Ca urmare, are loc regruparea imaginii

latente prin dispariția subcentrilor nedezvoltabili și mărirea centrilor cu probabilitate mică de dezvoltare, până la formarea centrilor cu probabilitate mare de dezvoltare sau chiar a centrilor de dezvoltare.

După o perioadă de timp de ordinul 10^4 — 10^5 s, în funcție de natura emulsiei (granulație fină) și condițiile de mediu (umiditate, căldură, pH coborât), are loc regresia imaginii latente. Regresia este de fapt un proces de oxidare a centrilor prin pierderea de electroni și ioni de argint. „Ștergerea” începe cu centrul ce conține un număr mai mic de atomi de argint și în cazuri extreme poate continua până la dispariția totală a imaginii (umiditate ridicată, pH scăzut) [4]. Limitarea regresiei poate fi asigurată prin păstrarea în locuri uscate și reci, eventual și într-un gaz inert, a filmului expus și nedezvoltat [33].

2) *Modificarea imaginii latente prin expunere suplimentară.* Imaginile latente de la suprafața și din interiorul cristalului se influențează reciproc la a doua expunere. Expunerea suplimentară însoțită eventual și de o prelucrare chimică modificată conduc la distrugerea imaginii latente sau la desensibilizarea cristalelor [1,2]. Efectele ce se obțin în aceste situații (solarizarea, efectul Villard, efectul Herschel, efectul Clayden, desensibilizarea imaginii interne, efectul Albert, efectul Debôt, efectul Sabatier) au aplicații directe în prelucrarea color, fotografia artistică, dar nu sînt de neglijat nici în cazul proceselor fototehnice de reproducere.

3.2. FORMAREA IMAGINII VIZIBILE

Formarea imaginii latente este efectul principal al expunerii filmelor la radiațiile unei surse de lumină. Transformările ce au loc în emulsia fotosensibilă a filmului conduc la formarea subcentrilor și centrilor de imagine latentă din argint metalic prin reducerea fotolitică a unor ioni de argint din cristalul de halogenură.

Formarea imaginii vizibile are loc printr-un proces chimic sau electrochimic de reducere selectivă a ionilor de argint până la argint metalic și mărirea pe această cale a centrilor de imagine latentă. Centrul de imagine latentă inițiază și localizează reducerea ionilor de argint. Depozitele de argint, în funcție de numărul lor pe unitatea de volum, produc o înnegrire generală diferențiată a emulsiei, corespunzătoare redării tonalităților imaginii fotografiate.

3.2.1. REACȚIA DE DEVELOPARE

Reacția de dezvoltare cuprinde totalitatea proceselor chimice și/sau electrochimice ce au loc în emulsia fotosensibilă expusă, în vederea formării imaginii vizibile. Modul în care decurge această reacție este important în determinarea calității imaginii pentru un anumit film și o anumită destinație tehnologică.

În continuare vor fi prezentate câteva considerații în legătură cu: reacția de dezvoltare-redox, dezvoltarea chimică și fizică și forma depozitului de argint rezultat în urma operației de dezvoltare.

Reacția redox de dezvoltare. Reducerea ionilor de argint, Ag^+ , se realizează pe seama electronilor cedați de agentul de dezvoltare reducător, Red, și oxidarea acestuia la forma Ox [34]:



Agentul Red este componentul principal al soluției de dezvoltare numită și revelator. Reacția de dezvoltare este reversibilă: odată cu consumarea formei Red și creșterea concentrației formei Ox trebuie luat în considerare și echilibrul reacției de la dreapta spre stînga. Efectul este evident la nucleele de argint insuficient mărite, acestea fiind distruse prin oxidare. Prevenirea acestui efect se face prin cuplarea formei Ox cu unul dintre compușii revelatorului, așa cum se va arăta mai

departe. Se observă că reacția de dezvoltare se poate scrie și sub forma :



reacție formal asemănătoare celei cunoscute de la obținerea imaginii latente, în care Ag^+ este compusul sub formă oxidată, iar Ag sub formă redusă. Deosebirea constă numai în proveniența electronului de reducere : din transformări fotolitice (în timpul expunerii) pentru formarea imaginii latente și de la agentul reducător (în timpul dezvoltării) pentru formarea imaginii vizibile.

Reacția redox (3.20) are loc numai dacă între potențialele redox ale ionilor de argint și agentului reducător există o diferență minimă, ΔE . Semnificația valorii ΔE este legată de posibilitatea de cedare a electronilor de la sistemul mai electropozitiv spre sistemul mai electropozitiv : cu cât este mai mare diferența ΔE cu atât mai mare este densitatea de electroni eliberată. Potențialul E se determină prin măsurarea tensiunii între un electrod inert, de referință, și un electrod introdus în soluția conținând formele compusului redus și oxidat [35]. Valorile orientative pentru sistemele redox la dezvoltarea filmelor sînt trecute în

fig. 3.11 [34]. Rezultă că pentru dezvoltarea chimică (a) valorile absolute sînt cuprinse aproximativ în domeniul $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +120 \dots +220 \text{ mV}$ pentru sistemul Ag^+/Ag (fig. 3.11) și tabelul 3.3 și în domeniul $E_{\text{Red}/\text{Ox}} = -150 \dots +50 \text{ mV}$ pentru sistemul Red/Ox . În mod asemănător sînt prezentate și valorile pentru cazul

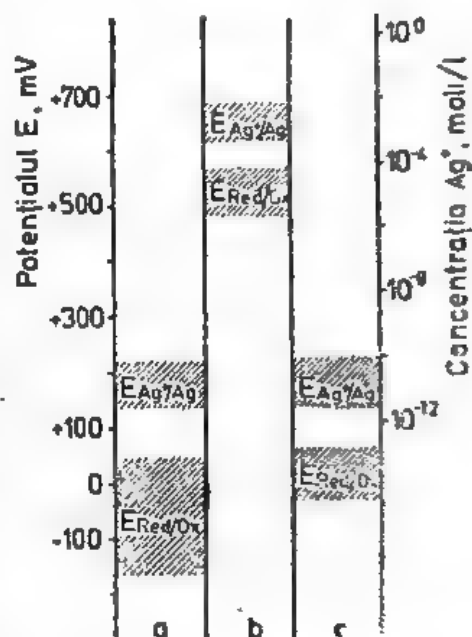


Fig. 3.11. Domeniul potențialului argintului $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ și al revelatorului $E_{\text{Red}/\text{Ox}}$ pentru cazul dezvoltării chimice (a) și dezvoltării fizice de potențial înalt (b) și scăzut (c).

Tabelul 3.3

Potențialele agenților de dezvoltare, la $\text{pH} = 10$,
față de un electrod standard [1]

Agent de dezvoltare	E , mV
N metil-p-aminofenol	114
hidrochinonă	136
p-aminofenol	171
p-fenilendiamină	266

developării fizice cu soluție conținând ioni de argint proveniți din exterior prin adaos de azotat de argint (b) sau proveniți din solubilizarea cu sulfid sau tiosulfat a halogenurii de argint din emulsie (c). În toate cazurile valoarea ΔE minim necesară a diferenței între potențialele redox $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Red/Ox}}$, pentru inițierea reacției de dezvoltare este de pînă la 100 mV. În funcție de natura emulsiei, compoziția revelatorului, temperatură, mărimea centrilor de imagine latentă, această valoare poate fi chiar mai mică, ajungînd pînă la $\Delta E = 50$ mV. Sub 50 mV sau pentru valori mai mari ale $E_{\text{Red/Ox}}$ (mai apropiate de cele ale $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$) se consideră în general că are loc necondiționat albirea (oxidarea argintului la argint ionic) centrilor de imagine latentă [36]. Creșterea valorii ΔE are ca efect accelerarea reacției de dezvoltare. Depășind o anumită valoare, de exemplu $\Delta E = 200$ mV, se apreciază că reducerea ionilor de argint este neselectivă și are loc innegrirea totală a emulsiei fotosensibile. Pentru practică, potențialul redox al sistemului ΔE trebuie să fie cuprins între cele două valori extreme, astfel încît să permită dezvoltarea centrilor de imagine latentă:

— o mărime prea scăzută a valorii ΔE va lăsa nemodificați centril de imagine latentă sau va permite

numai dezvoltarea centrilor cu o dimensiune suficient de mare ;

— o mărime prea ridicată a valorii ΔE va modifica, pe lângă centrul de imagine latentă, și centrul de sensibilitate care generează formarea voalului.

Potențialul sistemului $E_{Ag^+/Ag}$ crește cu numărul și mărimea centrilor de imagine latentă, cu concentrația ionilor de argint. Pentru un revelator dat, aceste variații conduc la mărirea potențialului redox ΔE și amplificarea reacției de dezvoltare. Un efect de micșorare a potențialului are loc odată cu mărirea concentrației ionilor de bromură, Br^- , rezultați în urma reacției de dezvoltare [38, 39].

Potențialul sistemului $E_{Red/Ox}$ devine mai pozitiv iar sistemul redox mai puțin reducător odată cu creșterea raportului $[Ox]/[Red]$ și a concentrației ionilor de hidrogen (scăderea pH-ului). Pentru o situație dată a cristalului de halogenură de argint expus, aceste variații conduc la micșorarea potențialului redox ΔE și la diminuarea reacției de dezvoltare.

Importanța măsurării potențialului revelatorilor este legată atât de găsirea unor noi rețete cât și de controlul în anumite situații a constanței activității revelatorului în timpul lucrului. Cele mai folosite sînt metodele titrării potențimetrice [37] și determinările polarografice [37, 40].

Deși potențialul revelatorului este acceptat în general ca util în prezicerea comportării la dezvoltare, nu există o unitate de vederi privind semnificația potențialului asupra reacției de dezvoltare.

Dezvoltarea chimică și fizică. După proveniența și modul de reducere a ionilor de argint se diferențiază dezvoltarea chimică și dezvoltarea fizică [36, 37]. Formarea depozitului de argint metalic, prin dezvoltarea chimică, este simulată în fig. 3.12, a după [34]. Se disting două interfețe: argint/halogenură de argint și argint/soluție de dezvoltare. Formarea depozitului

de argint se face prin mărirea centrului de imagine latentă în urma alimentării cu ioni de argint la interfața argint/halogenură de argint. Soluția de dezvoltare conține în acest caz componente de reducere, de reglare a pH-ului și alții. Așadar, dezvoltarea chimică se caracterizează prin reducerea directă a ionilor de argint ai rețelei cristalului de halogenură, la interfața argint/halogenură de argint. Acesta este tipul cel mai impor-

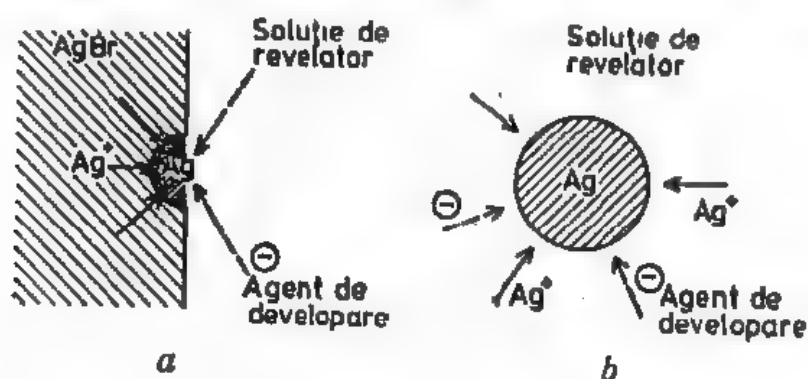


Fig. 3.12. Reprezentarea schematică a dezvoltării chimice prin reducerea ionilor de argint din cristal la interfața Ag/halogenură de argint și a dezvoltării fizice prin reducerea ionilor de argint din soluție la interfața Ag/soluție:
a — dezvoltare chimică; b — dezvoltare fizică.

tant de dezvoltare în practica proceselor industriale de fotoreproducere a imaginilor.

Din simularea dezvoltării fizice, în fig. 3.12, b se observă că aici caracteristică este existența interfeței argint/soluție a ionilor de argint în soluție. Soluția de dezvoltare conține în acest caz componente: de reducere, de solubilizare a halogenurii de argint, de reglare a pH-ului și alții. Prezența componentului de solubilizare are rolul de a dizolva o parte a halogenurii de argint trecând ioni de argint în soluție. Pentru prevenirea dizolvării neselective, centrii de imagine latentă trebuie să fie mai mari, aceasta asigurându-se prin mărirea expunerii cu un ordin de mărime față de situația dezvoltării chimice. Ionii de argint din soluție difuzează spre centrii de imagine latentă. Dezvoltarea fizică se caracterizează așadar prin reducerea ionilor de argint

din soluție la interfața argint/soluție de dezvoltare [41, 42]. În practică, dezvoltarea fizică are loc :

— parțial, în cazul dezvoltării cu revelatori ce conțin și substanțe de solubilizare a hlogenurii (de exemplu sulfitul), astfel că prelucrarea filmului nu poate fi caracterizată ca fiind dezvoltare chimic pură, sau,

— în totalitate, în cazul proceselor speciale de transfer prin difuzie între două straturi de emulsie : Astfel : după expunerea și dezvoltarea imaginii negative a stratului de pe primul film are loc difuzia soluției cu complecșii de argint solubili din zonele neiluminate (nedevelopate) ale acestuia spre stratul celui de al doilea film. Aici se produce dezvoltarea fizică prin reducerea și depunerea argintului din soluție pe centrul de imagine latentă preexistentă în strat, obținându-se o imagine vizibilă pozitivă.

Forma depozitelor de argint este diferită pentru cele două tipuri de dezvoltări și este influențată de asemenea de factori ce depind de emulsie, expunere, dezvoltare.

Depozitul de argint crescut în urma dezvoltării fizice are forma unor prelungiri îngroșate de circa $0,1 \mu\text{m}$ grosime și până la câțiva μm lungime [43]. Structura aceasta se datorește orientării la cristalizarea argintului pe centrul de imagine înconjurați de soluție. Depozitele de argint, formate prin dezvoltare chimică pe centrul de imagine latentă implantați în cristallul de halogenură de argint, sînt mai compacte.

Prin determinare cu microscopul optic, s-a constatat că forma depozitului de argint păstrează numai cîteodată pe aceea a cristallului din care a provenit, aceasta fiind influențată de compoziția emulsiei, revelatorului și de nivelul expunerii, spre exemplu :

— emulsia cu cristale de bromură de argint dezvoltată în hidrochinonă formează depuneri de formă asemănătoare cu cea a cristallului inițial, dar mai mari ; dezvoltarea în metal produce distorsionări puternice ale formei depozitului de argint [44] ;

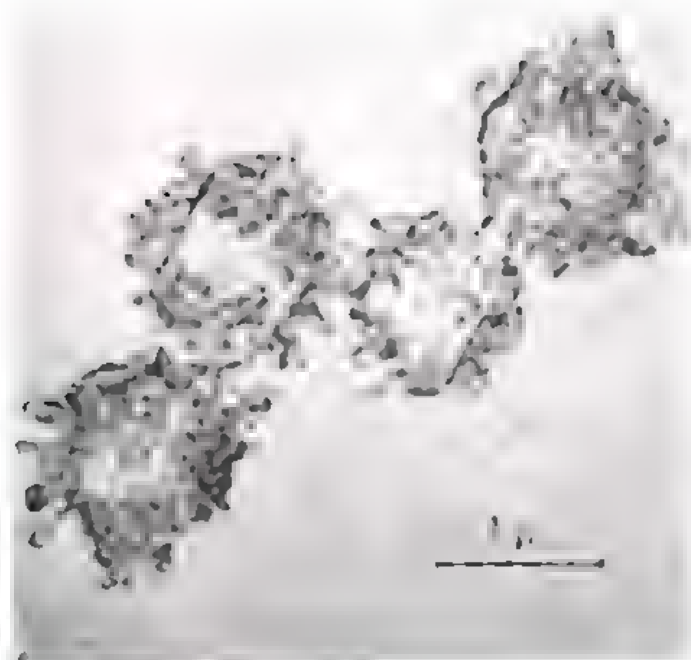
— emulsia cu cristale de bromură de argint și mici cantități de iodură de argint, dezvoltată în hidrochinonă, produce granule cu mici protuberanțe;

— nivelul scăzut al expunerii produce un număr mic de centrii de imagine latentă și apoi prin dezvoltare o formă neregulată a depozitului de argint; pentru nivelul ridicat al expunerii se inițiază un număr mare de centrii de imagine latentă, iar prin dezvoltare se formează depozite ce acoperă relativ uniform suprafața cristalului [45].

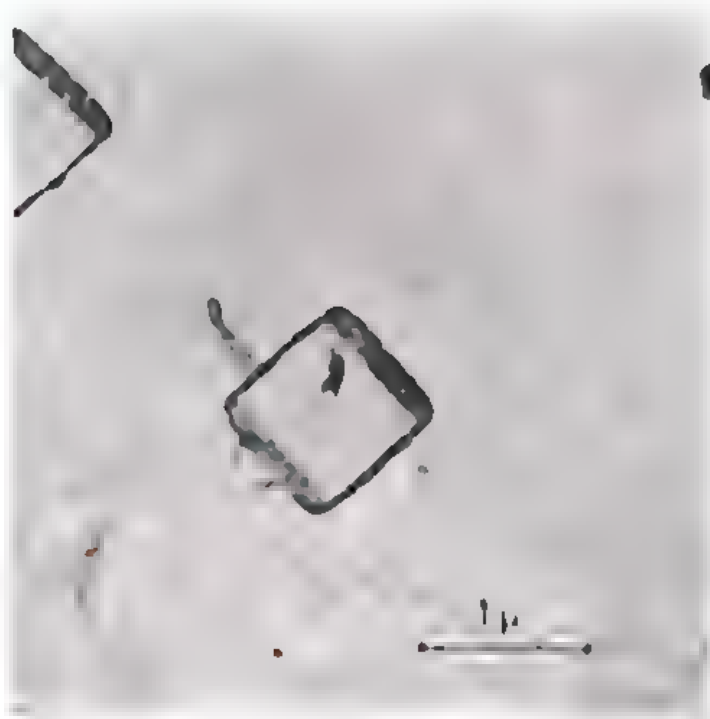
Prin determinarea cu microscopul electronic, s-a constatat că forma neregulată a depozitului de argint dezvoltat apare de fapt ca o structură filamentară. Mărimea filamentelor este de circa $0,015-0,020 \mu\text{m}$. Apariția fenomenului de dezvoltare fizică, pe lângă dezvoltarea chimică, are ca efect îngroșarea filamentelor (depunerea argintului din soluție) și scurtarea acestora (efectul de solubilizare a argintului în soluție) [43]. Dealtfel, în cazul măsurării densității optice, reținerea luminii la trecerea prin filmul prelucrat — puterea de acoperire a depozitului de argint — este mai mare în cazul formelor ce se obțin prin dezvoltarea chimică, suprafața proiecției acestora fiind mai mare decât aceea obținută de la depozitele ce se formează prin dezvoltarea fizică [46].

Pentru exemplificarea formei filamentelor de argint în imaginile *a* și *b* ale fig. 3.13, [34], sînt redată microfotografiile obținute la microscopul electronic pe replicile în carbon ale filamentelor și cristalului după îndepărtarea prin solubilizare a argintului și respectiv halogenurii de argint (cubul). Deosebirea între cele două imagini constă în numărul mare de filamente ce se obțin în cazul unei intensități înalte a sursei de expunere (*a*), și numărul mic de filamente în cazul unei expuneri la intensitate moderată a sursei de expunere (*b*).

Cantitatea de argint produsă și forma filamentelor sînt influențate puternic și de stabilitatea soluției de dezvoltare, tanarea stratului de gelatină, poziția cristalului de halogenură de argint în strat. Astfel, imaginile din fig. 3.14, [34], executate în condiții similare



a



b

Fig. 3.13. Formarea filamentelor de argint la dezvoltarea chimică a cristalelor de AgBr în cazul unei intensități înalte (a) și scăzute (b) a sursei de expunere. Microfotografiile realizate la microscopul electronic.

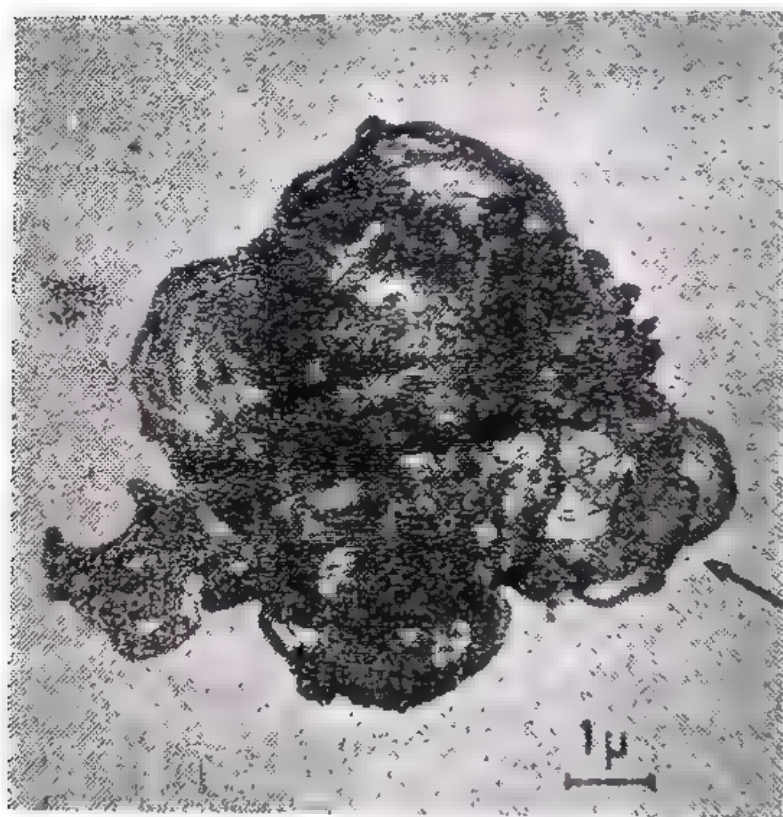


Fig. 3.14. Imagini obținute în condiții similare celor din fig. 3.13 cu deosebirea că expunerea și prelucrarea filmului s-a făcut imediat după depunerea emulsiei (gelatină „moale”).

celor menționate la figura anterioară, arată o modificare evidentă a mărimii și orientării filamentelor de argint, datorită posibilității de străpungere a stratului moale de gelatină al emulsiei. Aceasta a fost posibil prin expunerea și prelucrarea imediată a filmului după depunerea emulsiei (fără uscarea acesteia).

Creșterea în lungime și discontinuitățile în grosimea filamentelor de argint au sugerat următorul mecanism al formării și evoluției acestora :

Reducerea ionilor de argint are loc într-o regiune în apropierea interfeței Ag/halogenură de argint (fig. 3.15) [34]. Depunerea argintului determină inițial o mărire a acestei regiuni prin adăugarea și reducerea ionilor de argint proveniți din rețeaua cristalului. Aglomerarea atomilor de argint în cristal provoacă însă o tensionare în rețeaua acestuia ce are ca efect producerea

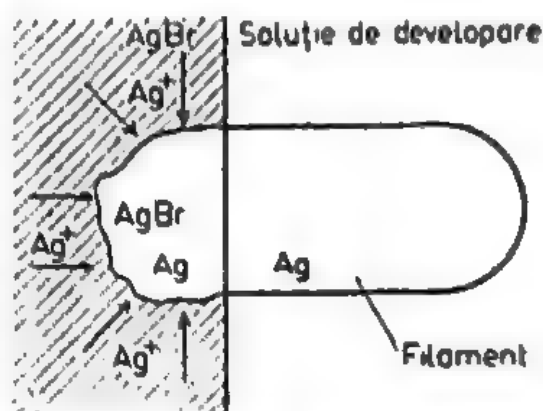


Fig. 3.15. Schema privind formarea filamentelor de argint la dezvoltarea cristalului de halogenură.

unor distorsiuni mecanice, locale. Presiunea mecanică exercitată crește odată cu lărgirea interfeței Ag/halogenură de argint până la o valoare pentru care depunerea în continuare a argintului ar necesita o energie mai mare decât aceea a transferului depozitului de argint spre exteriorul cristalului. Din acest moment, argintul metalic este împins din cristal și formează vârful filamentului. În continuare, creșterea filamentului are loc prin repetarea procesului de depunere și împingere spre exterior a argintului metalic.

Filamentele se dezvoltă separat, dar ele se pot desface în ramuri secundare, se pot uni (spre exemplu cu formarea unor bucle), își deplasează la suprafața cristalului „rădăcina de alimentare” cu argint. Din figura 3.16 [34] rezultă posibilitățile de evoluție la creșterea filamentelor. Aparenta neconcordanță dintre lo-

calizarea rădăcinii filamentului și deplasarea acesteia la suprafața cristalului se explică, spre exemplu, prin situația depozitării preferențiale a argintului într-o parte a interfeței Ag/halogenură de argint și pe această cale deplasarea treptată a „rădăcinii de alimentare”.

Cu o tehnică specială de vizualizare s-a urmărit cinetica dezvoltării folosind un microscop cu iluminare

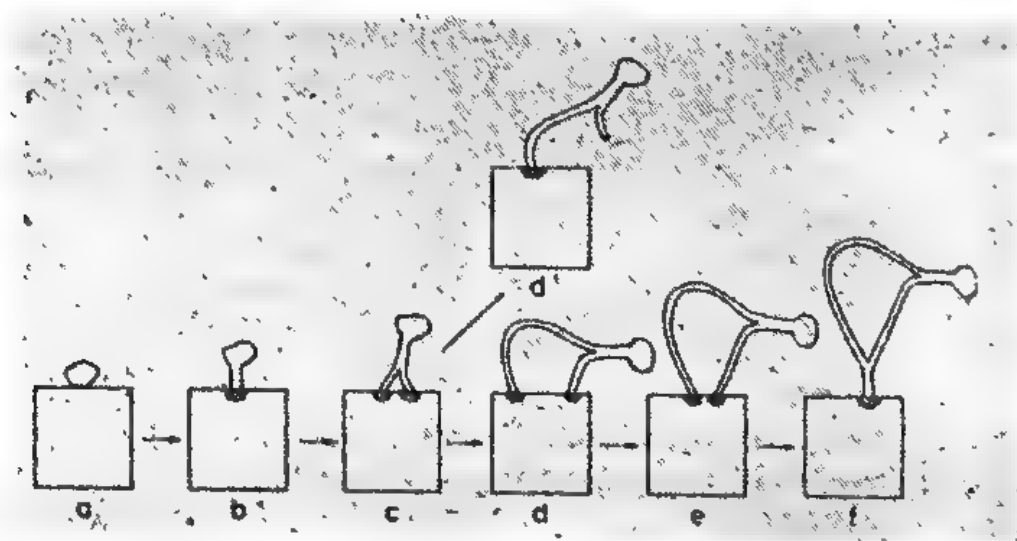


Fig. 3.16. Reprezentarea schematică succesivă a etapelor de inițiere, creștere și evoluție a filamentului de argint cu formarea unei „bucle”.

prin radiații infraroșii (filtru Kodak Wratten nr. 88 A), o cameră de televiziune cu sensibilitate în infraroșu și un display (televizor) [47]. Procesul dezvoltării se urmărește astfel pe ecranul televizorului și poate fi filmat în vederea analizării secvență cu secvență. S-a constatat că în momentul inițial al dezvoltării poate avea loc o solubilizare parțială a halogenurii de argint [48, 49] și formarea pe această cale a unor filamente nemetalice (compusi complecși cu argint). După o perioadă de la inițierea dezvoltării are loc reducerea ionilor de argint și transformarea treptată a filamentului nemetalic în filament de argint [50].

Deși contrazice mecanismul acceptat al formării filamentelor de argint, așa cum a fost descris, și se bazează pe condiții speciale de lucru care ar putea modi-

fica procesele ce au loc în condiții normale de lucru, formarea inițială a filamentelor nemetalice s-a menționat deoarece a fost confirmată de mai mulți autori [47—51].

3.2.2. MECANISMUL DEVELOPĂRII

Prelucrarea în baia de dezvoltare a emulsiei fotosensibile expuse presupune o serie de procese fizico-chimice complexe: difuzia revelatorului și a produșilor de reacție prin stratul de emulsie și gomflarea acesteia, absorbția agenților de dezvoltare la cristalul de halogenură de argint, transferul electronilor în cadrul reacției propriu-zise de dezvoltare, formarea depozitelor de argint. Aceste procese, legate și condiționate reciproc, fac parte din mecanismul dezvoltării, mecanism pentru care în literatura de specialitate există zeci de variante propuse. În continuare se vor prezenta într-o succesiune apropiată de cea reală etapele unui mecanism unitar al dezvoltării, așa cum poate fi privit acesta prin prisma cunoștințelor teoretice și experimentale acumulate în ultimii ani în acest domeniu de larg interes teoretic și practic.

3.2.2.1. DIFUZIA REVELATORULUI ÎN STRAT

La introducerea filmului în soluția de dezvoltare are loc gomflarea emulsiei și difuzia reactanților sau/și produșilor de reacție prin stratul fotosensibil. Gomflarea și difuzia influențează durata de timp scursă de la introducerea filmului în soluția de prelucrare până la contactul acesteia cu cristalele de halogenură (v. și capitolul 2).

Gomflarea depinde în principal de gradul de tănare al emulsiei, de temperatură, de durata contactului cu soluția, de natura și concentrația acesteia. În fig. 3.17 este prezentată gomflarea emulsiei unui film lith și unui film în semitonuri în revelorii corespunzători (lith și semiton). Pe măsura gomflării emulsiei, schim-

dul de substanțe la interfața strat-soluție se îmbunătățește. Creșterea grosimii stratului are loc treptat, în timp, astfel încât deformările mecanice provocate de gonflarea exagerată devin periculoase în ultima parte a prelucrării filmului, așa cum se va vedea în capitolele următoare.

Difuzia în strat, prin interfața emulsie fotosensibilă—soluție de dezvoltare, depinde de gradul de gon-

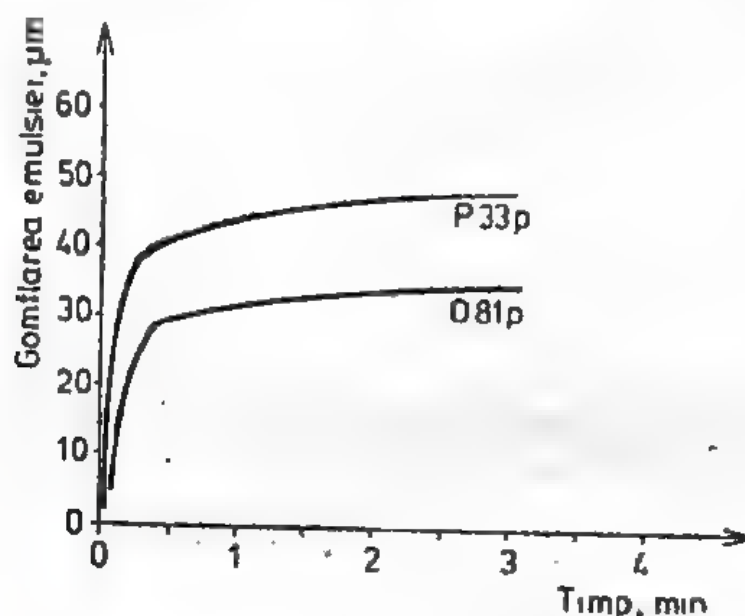


Fig. 3.17. Gonflarea în timp a emulsiei unui film lith O81p și a unui film în semitonuri P33p în soluții de revelatori lith și respectiv semiton.

flare și caracteristicile stratului, de natură și concentrația componentelor soluției, de reînnoirea la interfață (prin agitare), de temperatură. Pentru un anumit grad de gonflare al emulsiei, difuzia revelatorului este dependentă de cantitatea argintului ce urmează să fie redus și de bariera de potențial negativ a cristalelor de halogenură expuse :

— În regiunile puternic expuse la lumină consumul substanțelor este mai mare, astfel că o cantitate mai mică este disponibilă pentru continuarea difuziei în adâncimea stratului și pentru continuarea reacției de dezvoltare. Când difuzia nu este suficient de rapidă pentru a menține constantă concentrația revelatorului,

developarea se modifică; au loc schimbări ale potențialului redox al revelatorului ca urmare a creșterii concentrației produșilor de oxidare în dauna celor de reducere.

— Concentrația ionică mare a revelatorului restrânge influența potențialului negativ al cristalului stricat la suprafața acestuia; dacă stratul încărcat depășește grosimea unui monostrat, difuzia în zona suprafeței cristalului poate fi influențată [52].

Difuzia substanțelor în strat este complicată și de legarea acestora față de gelatină, astfel că nu toată cantitatea de substanță rămâne disponibilă pentru continuarea înaintării în adâncimea stratului. Exprimând această proprietate printr-un raport între concentrația de echilibru în gelatină, C_{gel} , și în soluție, $C_{soluție}$, se obține un coeficient C , de distribuție (numit și capacitatea fotografică a stratului [53]) egal sau mai mare decât unitatea (tabelul 3.4) [53]. Legarea substanței de

Tabelul 3.4

Valoarea raportului C , dintre concentrația substanței la echilibru în gelatină și în soluție

Substanța	Concentrație în soluție, g/l	pH	Metoda de măsurare	$C_{gel}/C_{soluție}$
hidrochinona	6	9,0	la balanță	1
KBr	60—120	7,0	refractometric	1,7
Na_2SO_3	40	7	—	1

gelatină are ca efect necesitatea unui surplus de soluție în strat care să fie liberă pentru continuarea difuziei. În acest fel, concentrația la un moment dat în strat este o însumare a concentrației de substanță legată și a concentrației de substanță liberă să difuzeze. În momentul prelucrării emulsiei fotosensibile, pe lângă legarea substanței de gelatină apare și consumul de substanță în reacțiile chimice ce au loc în strat.

După cum a reieșit din capitolul 2, determinarea direct pe filmele fototehnice a coeficienților de difuzie și implicit a vitezi sau a timpului de difuzie este dificilă, astfel că aceste valori s-au dedus prin simulare pe modele experimentale. În tabelul 3.5, pentru câteva din

Tabelul 3.5

Coeficientul D pentru difuzia unor substanțe din soluție prin apă și prin gelatină

Nr. crt.	Substanța	Coeficientul de difuzie D , cm^2/s	
		în apă	în gelatină
1	KCl	$1,9 \cdot 10^{-5}$, 0,1 M/l, 13°C $1,6 \cdot 10^{-5}$, 0,1 M/l, 16°C $1,2 \cdot 10^{-5}$, 0,1 M/l, 18°C —	$1,4 \cdot 10^{-6}$, gel 8%, 0,4 M/l, metoda refractometrică, 18°C $2,6 \cdot 10^{-6}$, gel 5%, metoda electrometrică — $8,5 \cdot 10^{-7}$, gel 8%, 0,4 M/l, metoda refractometrică
2	KBr	—	$1,3 \cdot 10^{-6}$, gel 8%, 0,4 M/l, metoda refractometrică
3	KI	$1,7 \cdot 10^{-5}$, 0,003 M/l, 18°C —	— $1,0 \cdot 10^{-6}$, gel 8%, 1,0 M/l, metoda refractometrică
4	hidrochinonă	—	$5,2 \cdot 10^{-7}$, gel 8%, 0,16 M/l metoda refractometrică
5	metol	—	$4 \cdot 10^{-7}$, gel 8%, 0,08 M/l, metoda refractometrică
6	dietil p. fenilen diamină	—	$3 \cdot 10^{-7}$, gel 8%, 0,16 M/l, metoda refractometrică

substanțele ce intră în compoziția revelatorului, sînt trecute valorile coeficientului de difuzie D . Acestea sînt determinate pentru soluții de diverse concentrații exprimate în M/l la difuzia prin apă și printr-un gel de gelatină cu concentrația de 5% sau 8%, [54]. Determina-

narea coeficientului D s-a făcut în principal prin metoda refractometrică, la o anumită temperatură (v. subcapitolul 2.2. paragraful 3). Prin ordonarea valorilor D s-a constatat că :

— difuzia componentilor soluției prin strat decurge mai lent decât prin apă, coeficientul de difuzie D fiind cu aproximativ un ordin de mărime mai mare în acest ultim caz ;

— viteza difuziei în strat crește în ordinea : agent de dezvoltare < sulfat < carbonat, bromură.

Viteza difuziei substanțelor în strat sau timpul t necesar străbaterii acestuia depind, pentru anumite condiții date, de grosimea stratului d și o constantă k influențată de natura și concentrația substanței urmărite, de condițiile experimentale. Cu o relație de tipul :

$$t \sim (d/k)^2 \quad (3.22),$$

se poate deduce timpul necesar străbaterii unui anumit strat gomflabil (metoda statului indicator, v. subcapitolul 2.2. paragraful 1) pornind de la valorile experimentale k trecute în tabelul 3.6. [55]. Acesta este mai

Tabelul 3.6

Valorile constantei k din relația (3.22) pentru difuzia unor soluții de diverse concentrații, în stratul de gelatină

Concentrația soluției	0,25 N	1,0 N	1,5 N	2,0 N
substanța				
Na_2CO_3	4,43	5,21	4,30	3,80
K_2CO_3	4,65	5,24	4,67	4,54

mic (difuzie mai rapidă) pentru carbonatul de potasiu decât pentru carbonatul de sodiu ; rezultă și un optim al difuziei pentru soluția de 1,0 N/l. Difuzia diferențiată a componentilor soluției de dezvoltare este confirmată și de datele din tabelul 3.7 [53] :

— odată cu înaintarea în adâncimea stratului viteza de deplasare a frontului de soluție scade după o lege de tip exponențial ;

Tabelul 3.7

Modificarea vitezei de deplasare a unei soluții într-un strat de gelatină
— în funcție de timp

Substanța	Concentrația M/l	Viteza de deplasare a frontului, $\mu\text{m}/\text{min}$						
		1 min	3 min	10 min	30 min	120 min	360 min	600 min
hidrochinonă	0,16	1 300	210	200	67	34	14	9
Na_2CO_3	0,4	2 200	250	44	43	43	10	17
K_2CO_3	0,4	2 800	110	103	71	38	25	12

— viteza deplasării frontului de soluție depinde de natura acesteia.

Diferențele în difuzia carbonatului în funcție de cationul sodiu sau potasiu se reflectă și în comportamentul fotografic diferit obținut prin dezvoltarea în revelatori conținând unul sau celălalt dintre acești componenți alcalini (v. subcapitolul 2.2. paragraful 2).

Viteza difuziei în strat are influență directă asupra vitezei și uniformității dezvoltării emulsiei expuse. În corelare cu cinetica reacției chimice de dezvoltare, cinetica difuziei determină cinetica procesului de dezvoltare.

Viteza și uniformitatea dezvoltării depind de concentrația componentilor revelatorului și a produșilor de reacție în apropierea cristalului de halogenură de argint [53]:

1) Dacă prin difuzie se asigură o concentrație suficientă de substanțe în apropierea cristalului de halogenură de argint, viteza procesului de dezvoltare va fi influențată în principal de viteza reacției chimice propriu-zise. Aceasta este mai lentă comparativ cu procesul de difuzie care asigură un surplus de concentrație în strat. În acest caz, dezvoltarea decurge după o cinetică de tip chimic, numele acesteia fiind dat de procesul cel mai lent. Dezvoltarea după o cinetică de tip chimic are loc în următoarele situații:

— Reacția de dezvoltare este mai lentă, astfel încât surplusul de soluție adus prin difuzie este suficient pentru continuarea uniformă a reacției.

— Capacitatea tampon (menținerea nemodificată a pH-ului) a soluției de dezvoltare este suficient de mare, astfel încât și în cazul unei difuzii mai lente se menține concentrația componentelor revelatorului în apropierea cristalelor. Capacitatea tampon este o caracteristică a soluției, dar procesul de dezvoltare este influențat și de caracteristicile stratului de emulsie. Spre exemplu, o soluție cu capacitate tampon mică poate asigura constanța și uniformitatea dezvoltării în cazul unei zone a emulsiei slab expuse sau cu o concentrație scăzută a cristalelor de halogenură de argint.

— Difuzia este suficient de rapidă pentru a permite eliminarea produsilor de oxidare care ar putea influența uniformitatea dezvoltării prin efectul lor de mărire sau încetinire a reacției de reducere a ionilor de argint.

2) Dacă prin difuzie nu se asigură o concentrație suficientă de substanțe în apropierea cristalelor de halogenură de argint, viteza procesului de dezvoltare va fi influențată în principal de viteza difuziei componentelor chimici prin strat. Viteza reacției chimice este mai rapidă, astfel încât consumul depășește debitul de substanțe transportate prin difuzie, iar dezvoltarea este neuniformă. Procesul lent fiind difuzia, dezvoltarea decurge după o cinetică de difuzie. Dezvoltarea după o cinetică de difuzie modifică în felul următor situațiile enumerate anterior:

— reacția de dezvoltare este mai rapidă decât difuzia;

— capacitatea tampon a revelatorului nu reușește să compenseze viteza prea mică a difuziei;

— produșii de reacție se acumulează și pot influența viteza reacției chimice și uniformitatea dezvoltării.

În cazul prelucrării unui film, cinetica dezvoltării nu este strict delimitată. Aceasta depinde de nivelul expunerii într-o anumită zonă a emulsiei, de condițiile

de prelucrare și caracteristicile emulsiei care influențează direct difuzia (reînnoirea la interfața strat-soluție prin agitare, grosimea stratului și proprietățile acestuia la difuzia soluției, volumul cristalelor de halogenură) sau reacția chimică (pH-ul soluției, temperatura). În general, factorii care accelerează difuzia în strat deplasează procesul de dezvoltare spre o cinetică de tip chimic, iar factorii care determină creșterea vitezei reacției chimice deplasează procesul de dezvoltare spre o cinetică de difuzie. Din tabelul 3.8 [53] rezultă importanța capacității tampon a soluției de dezvoltare și nivelul expunerii emulsiei pentru cinetica procesului de dezvoltare.

Tabelul 3.8

Caracteristica cineticii de dezvoltare în funcție de nivelul expunerii și capacitatea tampon a revelatorului

Nr. crt.	Nivelul expunerii emulsiei	Caracteristica soluției de dezvoltare — capacitatea tampon	Cinetica dezvoltării
1	expunere puternică	foarte mică (revelator semiton de contrast minim)	apropiată de cinetica de difuzie
2	expunere slabă	foarte mică	mixtă
3	expunere puternică	mare (revelator contrast)	mixtă
4	expunere slabă	mare	apropiată de cinetica chimică

Aproape în toate situațiile prelucrării filmelor, reînnoirea soluției la interfața emulsie-soluție de dezvoltare conduce la amplificarea schimbului de substanțe în și dinspre strat și pe această cale la amplificarea reacției de dezvoltare. Distrugerea sau reducerea grosimii stratului limită (v. subcapitolul 2.1.) pentru micșorarea gradientului de concentrație se realizează prin agitarea filmului, a tasei în care are loc dezvoltarea, a soluției sau prin trecerea filmului în sistemul de angrenare al mașinilor automate. Literatura indică și alte

modalități de distrugere a stratului limită prin oscilații provocate în soluția de dezvoltare de un generator de ultrasunete, prin dirijarea soluției de dezvoltare în jeturi asupra emulsiei filmului. Rezistența opusă la difuzia substanțelor este dependentă de grosimea stratului limită, de grosimea stratului de emulsie și de coeficienții de difuzie în strat și în soluție, relația (2.5). Aceasta este confirmată și de datele obținute pe un strat experimen-

Tabelul 3.9

Accelerarea procesului de dezvoltare în condițiile distrugerii stratului limită în funcție de grosimea emulsiei

Grosimea emulsiei, μm	Timp de prelucrare fără agitare
	Timp de prelucrare cu agitare
3—5	6,0
35	2,5
55	1,8
120	1,5

tal, tabelul 3.9 [53]: accelerarea procesului de dezvoltare prin agitare este mai pronunțată în cazul straturilor subțiri (influența modificării numărătorului în raportul d/D din relația amintită). Valoarea temperaturii influențează difuzia, dar, se apreciază că modificarea determinantă o exercită asupra vitezei reacției chimice.

3.2.2.2. ADSORBȚIA AGENȚILOR DE DEZVOLTARE

În paragraful anterior s-a arătat rolul difuziei în transportul soluției până la cristalele de halogenură, factorii care modifică difuzia și efectele legate de influența directă a acestora asupra dezvoltării.

Pentru inițierea dezvoltării se acceptă că este necesară adsorbția agentului de dezvoltare la cristalul de halogenură de argint. Timpul necesar adsorbției depinde de nivelul încărcării negative a suprafeței cristalinului (bariera de sarcină negativă sau potențialul la in-

terfața cristal-soluție, v. și subcapitolul 3.1) și natura chimică a agentului de dezvoltare.

Datorită barierei de sarcină negativă, odată cu creșterea numărului de sarcini negative ale agentului de dezvoltare perioada de inducție a dezvoltării se mărește [56]. Dealtfel, cu cât acest număr este mai mare cu atât concentrația posibilă a agentului de dezvoltare în apropierea suprafeței cristalului este mai mică și șansa de adsorbție mai redusă [57].

Efectul barierei de sarcină este amplificat de prezența anumitor compuși din rețeta revelatorului. Astfel, bromura alcalină, prin ioni de Br^- ce se adsorb la cristal, împiedică accesul agenților de dezvoltare ionizați negativ spre ioni de argint Ag^+ și descrește astfel activitatea revelatorului [58].

De asemenea, compușii organici adăugați la rețetă în scopul prevenirii formării voalului de dezvoltare, printr-un mecanism asemănător, acoperă parțial suprafața cristalului, blocând accesul agentului de dezvoltare [59]. Același efect, de scădere a adsorbției, de exemplu în cazul hidrochinonei ionizate la cristal, în anumite condiții, se obține prin adăugarea de polietilenoxid [60].

Diminuarea în anumite limite a barierei de sarcină negativă se obține prin :

— Compensarea acesteia de către concentrația mare a sărurilor revelatorului în apropierea cristalului [52, 57].

— Adăugarea unor compuși cum ar fi anumite săruri de iodură, anumiți coloranți bazici sau substanțe macromoleculare de tip special.

— Introducerea, pe lângă agentul de dezvoltare, de exemplu, hidrochinona, a altui agent de dezvoltare (cum ar fi fenidona, metolul) ce se adsoarbe mai ușor la suprafața cristalului. Acesta din urmă îndeplinește rolul de intermediar între hidrochinonă și ioni de argint din cristal [61]. Fenomenul este cunoscut sub numele de superaditivitate și va fi reluat în subcapitolul 3.4.

— Adsorbția la imaginea latentă a fost pusă și în legătură directă cu proprietățile hidrofobe — argento-file ale agentului de dezvoltare. Partea argentoofilă este constituită din gruparea ionizată negativă și este distinct separată de partea hidrofobă, fig. 3.18 [52]. Partea argentoofilă se adsoarbe mai ușor la imaginea latentă (Ag/agent de dezvoltare). Creșterea caracterului hidrofobic îmbunătățește adsorbția. Astfel, de exemplu pe nucleul hidrochinonei, prin: creșterea numărului de grupe metil, lungirea catenelor cu substituenți alchili sau substituirea cu un grup S-butil se ajunge la o creștere accentuată a efectului de dezvoltare [62, 67, 68]. În această situație, adsorbția este suficient de bună, astfel încît la adăugarea de fenidonă, ca intermediar, pentru îmbunătățirea adsorbției hidrochinonei, nu se mai înregistrează o intensificare a dezvoltării.

În literatură, părerile asupra localizării adsorbției sînt diferite, totuși pot fi acceptate următoarele posibilități legate de această etapă a procesului de dezvoltare [52].

La început are loc adsorbția moleculelor agentului de dezvoltare la întreaga suprafață a cristalului de halogenură de argint. Centrul de imagine latentă format din 4—5 atomi de argint este atît de mic încît molecula agentului de dezvoltare (avînd suprafața de 40—50 Å² în cazul hidrochinonei, metolului sau fenidonei, adică mult mai mare decît a centrului de argint) acoperă și zonele învecinate de halogenură de argint [63].

Adsorbția agentului de dezvoltare dă naștere unui complex, ioni de argint/agent de dezvoltare sau în apropierea unui nucleu de imagine latentă unui

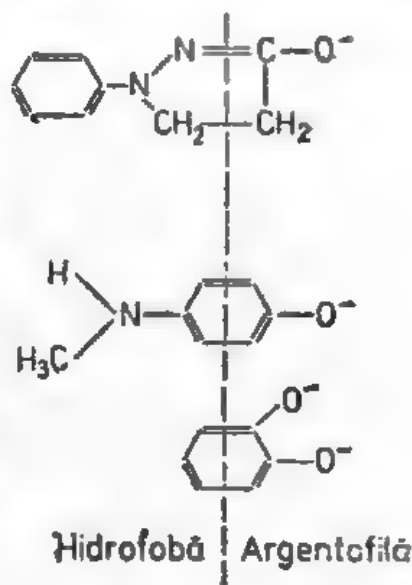


Fig. 3.18. Partea hidrofobă și argentoofilă la unii agenți de dezvoltare în stare ionizată.

complex la interfața triplă, argint/ion de argint/agent de dezvoltare [64]. Complexul la interfața triplă are o energie mai mică de formare decât cel de la interfața Ag^+ /agent de dezvoltare și este important în etapa următoare a mecanismului dezvoltării. Totuși, formarea sa este încetă deoarece se presupune că acumularea barierei de sarcină negativă are loc în mod special pe zonele de imperfecțiune fizică, adică cele care corespund cu nucleeele de imagine latentă.

Într-o fază mai avansată a dezvoltării, odată cu creșterea nucleelor inițiale de imagine latentă, crește probabilitatea de adsorbție a moleculelor agentului de dezvoltare direct la depozitul de argint.

Adsorbția la argint este accelerată în prezența oxigenului și s-a determinat că o anumită proporție (20—40%) a suprafeței centrului de argint se oxidează în porțiuni discrete formând oxid de argint [65, 66]. Suprafața oxidată formează locuri active pentru reacția de dezvoltare ce joacă un rol important în cataliza heterogenă a acesteia. Oxidul de argint fiind un compus polar, este parțial pozitiv la unul din capete, astfel că este posibilă formarea unui complex activat de tipul celui amintit mai sus, Ag/Ag^+ /agent de dezvoltare. De asemenea, odată cu inițierea dezvoltării și creșterea concentrației produsilor de oxidare are loc adsorbția acestora pe cristalele expuse și accelerarea dezvoltării.

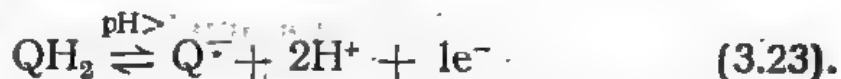
Energia liberă de formare a complexilor de tipul Ag^+ /agent de dezvoltare, Ag/Ag^+ /agent de dezvoltare sau $\text{Ag}/\text{agent de dezvoltare}$ depinde de mărimea nucleelor de imagine latentă. Energia de formare crește în cazul celor cu nucleee mici de argint și scade în cazul celor cu nucleee mai mari de argint. Autoaccelerarea dezvoltării, după inițierea reacției de dezvoltare și creșterea suficientă a depozitelor de argint spre exemplu, se datorează pe de o parte creșterii geometrice a interfeței argint/halogenură de argint și pe de altă parte scăderii energiei libere de formare a complexilor.

Probabilitatea adsorbției preponderante la suprafața cristalului în perioada inițierii dezvoltării și numai apoi direct la suprafața depozitului de argint nu este certă dar este în general acceptată formarea complexilor de adsorbție la interfața Ag^+ /agent de dezvoltare, Ag /agent de dezvoltare și la interfața triplă Ag/Ag^+ /agent de dezvoltare.

3.2.2.3. TRANSFERUL ELECTRONILOR

Se presupune că poate avea loc în mai multe feluri, totuși există posibilitatea ordonării mecanismelor de transfer al electronilor în funcție de evoluția procesului de dezvoltare. În toate situațiile se pornește de la starea de adsorbție a agentului de dezvoltare la suprafața cristalelor fotosensibile.

În mediu bazic agenții de dezvoltare cei mai des folosiți pierd un proton, iar prin eliberarea unui electron de la forma ionizată Q^2 se obține un radical liber semichinonic Q^\cdot :



Semichinona obținută poate fi mai stabilă (la fenidonă) sau mai puțin stabilă (la hidrochinonă).

Agentul de dezvoltare interacționează cu halogenura de argint și independent de existența centrilor de imagine latentă transferă electroni în special în zonele de imperfecțiune din rețeaua cristalului. Este de asemenea probabil ca deformarea bandei de conducție (v. și paragraful 3.1.1.) în imediata vecinătate a centrilor de imagine latentă să poată furniza transferul direct de electroni de la agentul de dezvoltare adsorbit, spre aceștia [69]. Electronii transferați, trecând în banda de conducție a cristalului, servesc în continuare mărirea centrilor sau subcentrilor de imagine latentă printr-un mecanism asemănător celui din timpul expunerii.

Simultan sau într-un stadiu ulterior, transferul electronilor poate avea loc prin descompunerea complexilor activați de tipul Ag/Ag^+ /agent de dezvoltare [70]. Transferul electronilor la argintul ionic fă-

cind parte din complexul activat, are ca efect creșterea depozitului de argint în jurul marginii nucleului de imagine latentă sau pe centrul disoreți activi de pe suprafața acestuia. Transferul electronilor și reducerea ionilor de argint se produc în aceeași parte a centrului de argint metallic.

Odată cu creșterea depozitului de argint poate avea loc și transferul electronilor de la agentul de dezvoltare adsorbit direct la suprafața acestuia, nemaifiind necesară formarea unui complex de tipul celui indicat mai sus. În această situație crește probabilitatea transportului electronilor prin depozitul de argint spre partea opusă locului de transfer. Transportul electronilor se produce cu viteza caracteristică circulației libere a electronilor prin metalele conductoare. Reducerea ionilor de argint în această situație are loc printr-un proces electrochimic, creșterea depozitului de argint făcându-se preferențial într-un anumit loc ce nu coincide cu acela al transferului de electroni.

După cedarea primului electron, agentul de dezvoltare adsorbit sub forma unei semichinone poate urma una din posibilitățile [71, 72]:

1) Pierderea electronului următor cu formarea unui produs de oxidare stabil, chinona Q:



Formarea chinonei este însoțită de desorbție.

2) Dismutație între doi radicali (semichinonici) cu formarea unui produs de oxidare superioară Q [73] (chinona, pirazolona etc.) ce se desoarbe și regenerarea agentului de dezvoltare Q^{2-} (hidrochinonă, fenidonă).



3) Formarea unui compus monosulfonat stabil, la revelatorii ce conțin sulfit:



4) În cazul revelatorilor micști, cu acțiune superaditivă cedarea unui electron de la agentul auxiliar ad-

sorbit R_i este urmată de regenerarea acestuia de către agentul de dezvoltare principal R_p . Condiția de realizare a acestei reacții este ca radicalul R_i să fie suficient de stabil pînă la reacția cu agentul R_p .



Acesta urmează apoi una dintre posibilitățile 2 sau 3. Se admite în general că semichinona R_i (neîncărcată sau încărcată pozitiv spre deosebire de cea încărcată negativ) a agentului principal se adsoarbe mai bine și îmbunătățește schimbul de electroni cu agentul principal, pentru reacția de regenerare, eventual prin formarea unui complex activat [74, 75]. O altă condiție impusă agentului auxiliar este ca potențialul său redox să fie mai puțin negativ decît al agentului principal de dezvoltare:

$$(-) E_{\text{agent principal}} < E_{\text{agent auxiliar}} < E_{\text{Ag/Ag}^+} (+).$$

3.2.2.4. FORMAREA DEPOZITULUI DE ARGINT

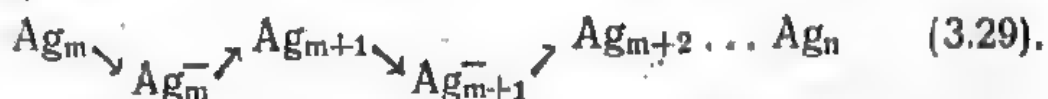
Modul de reducere a ionilor de argint și de creștere a centrilor de imagine latentă a fost conceput în diferite feluri de un mare număr de cercetători. După modul de realizare a transferului de electroni, condiționat așa cum s-a arătat și de mărimea depozitului de argint, pot avea loc următoarele mecanisme:

În cazul centrilor cu un număr minim de atomi de argint sau chiar al subcentrilor de imagine latentă creșterea ar putea avea loc printr-un proces similar celui de formare a acestora în timpul expunerii: un ion de argint dintr-o poziție învecinată cu a centrului se adsoarbe la acesta încărcîndu-l cu o sarcină pozitivă; urmează neutralizarea cu un electron transferat din banda de conducție a cristalului [76]:



Procesul imaginat de Mitchell (v. și paragraful 3.1.3) se repetă și conduce la mărirea centrului de imagine

latentă pînă la forma Ag_m (indicii reprezintă numărul atomilor de argint, $m > n$). De la o anumită mărime a depozitului de argint, acesta capătă proprietăți de acceptor de electroni iar reducerea ionilor de argint poate avea loc prin mecanismul lui Gurney și Mott în care transferul electronului precede atragerea ionului de argint :



Aceste mecanisme reprezintă o extindere a modului de formare a centrilor de imagine latentă prin expunerea la lumină, aplicate la creșterea centrilor de imagine latentă prin reacția de dezvoltare.

O altă posibilitate de creștere a depozitului de argint este legată de formarea complexilor activi și de mecanismul catalitic al reducerii ionilor de argint. Centrul de argint are efect catalitic asupra complexilor activi formați la suprafața cristalului de halogenură. Energia de activare a reacției dintre agentul de dezvoltare și ionul de argint este mai mică în dreptul interfeței $Ag/halogenură$ de argint. La dezvoltare participă astfel numai cristalele ce conțin centri de imagine latentă formați sub influența expunerii la lumină. Aceasta asigură selectivitatea dezvoltării, complexii distrugîndu-se mai ușor în prezența nucleelor* de argint pentru a forma argint metalic și agent de dezvoltare oxidat



Pe măsura creșterii depozitului de argint, energia de activare scade. Creșterea depozitului de argint se realizează circular în jurul centrului de imagine latentă. În absența catalizatorului (centrul de imagine latentă), complexul activat ar consta numai din ionul de argint și agentul de dezvoltare, reacția ar fi neselectivă și ar conduce la formarea voalului de dezvoltare.

* Grupări sau aglomerări de argint preexistente dezvoltării.

Odată cu creșterea depozitului de argint și posibilitatea transmiterii electronilor dintr-o parte în alta a acestuia, reducerea ionilor de argint poate avea loc prin așa-numitul mecanism de electrod [77]. Mecanismul a fost sugerat printr-un circuit electrochimic, fig. 3.19 [37]. Suprafața argintului metallic acționează ca un anod primind electronii cedăți de agentul de dezvoltare adsorbit. Prin partea opusă, interfața Ag/halogenură de argint acționează ca un catod transferind electroni la ionii de argint ce se reduc :

reacția anodică $\text{Red} \rightarrow e^- + \text{Ox}$

reacția catodică $\text{Ag}^+\text{Br}^- + e^- + \text{Ag}_n \rightarrow \text{Ag}_{n+1} + \text{Br}^-$ (3.31).

Reacția anodică se produce în zona de adsorbție a agentului de dezvoltare și are ca efect transferul electronilor și oxidarea agentului de dezvoltare. Reacția catodică are loc în partea opusă, efectul fiind reducerea ionilor de argint și creșterea în această zonă a depozitului de argint odată cu eliberarea ionilor de brom. Creșterea „circulară” a depozitului de argint este înlocuită de creșterea pe o anumită direcție, astfel că mecanismul de electrod explică modul de evoluție al filamentelor de argint prin „rădăcinile” sale [78, 79].

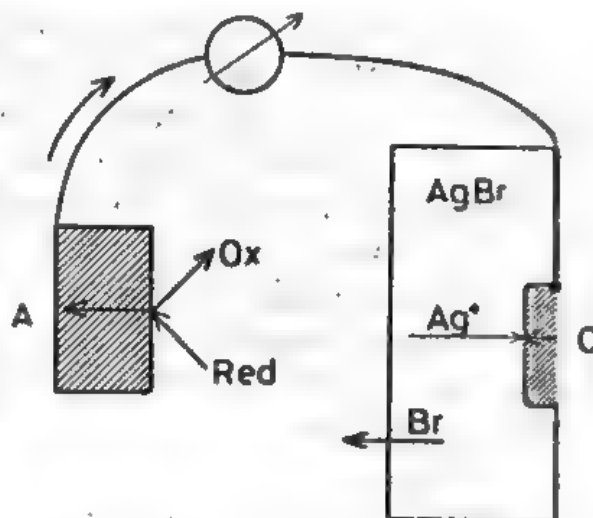


Fig. 3.19. Circuit electrochimic pentru demonstrarea sugestivă a dezvoltării prin „mecanismul de electrod”.

La nucleele foarte mici, locațiile pentru reacțiile anodică și catodică sînt atît de apropiate încît practic coincid, iar reducerea are loc prin unul din mecanismele anterioare. Odată cu creșterea depozitului de argint, distanțele între locațiile reacției anodice și catodice cresc, astfel că se mărește probabilitatea reducerii argintului prin mecanismul electrodului.

La dezvoltarea emulsiei are loc un transport de ioni de argint prin cristalul de halogenură de argint spre nucleul de argint. Confirmarea transportului direcționat s-a obținut printr-o experiență interesantă: o folie subțire de halogenură de argint desparte două încăperi, una cu revelator și cealaltă cu apă; după o perioadă de timp, pe fața în contact cu revelatorul s-a format o proeminență din depozit de argint dezvoltat, iar pe cealaltă față o adîncitură conică, corespunzătoare pierderii efective de argint și eliberării de ioni de brom [80, 81]. Fluxul de ioni este compus în principal din ionii de argint din rețea.

3.3. CINETICA DEZVOLTĂRII

Din prezentarea mecanismului dezvoltării rezultă că depozitul de argint al imaginii vizibile începe să se formeze după o perioadă de timp de la introducerea filmului în revelator. Apoi, cantitatea de argint formată în unitatea de timp se modifică în funcție de natura emulsiei fotosensibile, nivelul expunerii, rețeta revelatorului și condițiile de prelucrare. Modificarea constă în creșterea depozitelor de argint deja dezvoltate sau a formării treptate de noi depozite de argint. Cinetica dezvoltării urmărește tocmai evoluția acestor modificări în timp.

Considerații calitative asupra cineticii de timp chimic și a cineticii de difuzie în dezvoltarea emulsiilor fotosensibile s-au făcut deja în paragraful 3.2.2.1. Pentru explicitarea cantitativă a modificărilor ce apar în formarea depozitului de argint și pe această cale în formarea imaginii vizibile sînt necesare: o metodă de măsurare cît mai exactă a mărimii și evoluției acestui depozit și un sistem de corelare a valorilor măsurate cu factorii ce le influențează. Pe lîngă metodele chimice și spectrofotometrice de măsurare, metoda cea simplă s-a dovedit a fi aprecierea înnegririi sau opacității create de depozitul de argint cu ajutorul unor

aparate numite densitometre, iar sistemul de corelare, cel bazat pe relația dintre înnegrire și factorii de dependență a acesteia. Sistemul permite analiza influenței tuturor factorilor variabili asupra cineticii dezvoltării așa cum se va vedea în continuare.

3.3.1. DENSITATEA OPTICĂ

Imaginea pe un film prelucrat este mai mult sau mai puțin transparentă. Transparența T se poate exprima prin raportul dintre intensitatea luminii transmise I_t prin film și a luminii incidente I_i îndreptate perpendicular pe suprafața acestuia (fig. 3.20, a) :

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad \text{sau} \quad T = \frac{I_t}{I_i} \cdot 100.$$

Lumina reținută de imaginea de pe film poate fi exprimată și direct prin opacitatea O . Opacitatea se

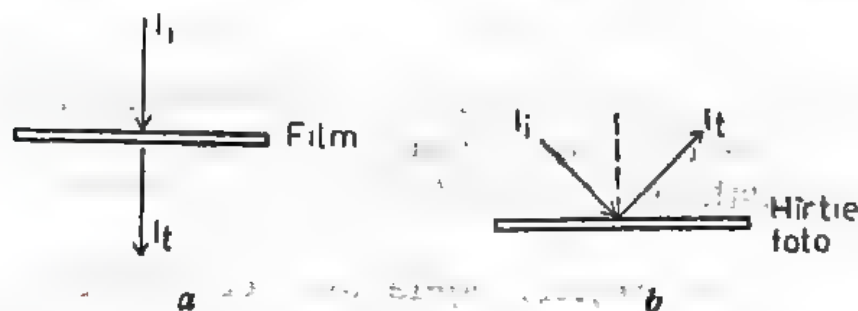


Fig. 3.20. Transmisia I_t a unei raze incidente de lumină I_i îndreptată perpendicular pe suprafața filmului (a). Reflexia I_r a unei raze de lumină incidente I_i înclinată la 45° față de suprafața hirtiei foto. (b)

exprimă prin raportul între intensitatea luminii incidente I_i și intensitatea luminii transmise I_t :

$$O = \frac{I_i}{I_t} \quad \text{sau} \quad O = \frac{I_i}{I_t} \cdot 100.$$

Imaginea de pe hirtia fotografică prelucrată sau de pe un alt suport netransparent este vizibilă în lumina reflectată în mod diferit, datorită reținerii diferențiate a luminii incidente. Înnegrirea se exprimă prin

opăcitatea O , adică prin raportul între lumina reflectată cu intensitatea I_r și lumina incidentă cu intensitatea I_i , ambele înclinate la 45° (fig. 3.20, b):

$$O = \frac{I_r}{I_i} \quad \text{sau} \quad O = \frac{I_r}{I_i} \cdot 100.$$

Datorită dificultăților de calcul cu numere formate din multe cifre, în practica fotoreproducerii s-a adoptat exprimarea transparenței sau opacității prin numere logaritmice [82-84]. Noua valoare a logaritmului opacității s-a denumit densitate optică, se notează prescurtat cu D și se măsoară în unități de densitate uD:

$$D = \lg O = \lg \frac{I_i}{I_r}.$$

Pentru exemplificare se dă următoarea corespondență a valorilor pentru opacitate și densitate optică:

O	10^1	10^2	10^3
$D(\text{uD})$	1	2	3

Referitor la echivalența dintre cantitatea de argint dezvoltată și densitatea optică (1) precum și la unitatea de densitate optică (2) se fac următoarele precizări:

1) Pentru creșteri egale ale cantității de argint, variația densității optice este mai mică în cazul granelor dezvoltate de mărime mare față de cele de mărime mică [46, 86]. Această observație are caracter strict teoretic, în practică singurul criteriu valabil fiind direct legat de densitatea optică, deci de procentul intensității luminii transmise (imaginile în semitonuri) sau suprafața procentuală în care transmisia luminii este aproape totală (imaginile cu raster sau liniare).

2) Densitatea optică fiind definită în funcție de un raport între două valori, nu depinde teoretic de valoarea absolută individuală a acestora, iar unitatea de densitate optică este aleasă arbitrar, 1 uD semnificând un raport de 1:10 între intensitatea luminii transmise (reflectate) și incidente. În mod convențional, se vor

nota valorile mai mici sau mai mari decât unitatea prin cifra citită la densitometru (precizia $\pm 0,02$) urmată de specificația unității de densitate optică, uD. De exemplu: 0,08 uD, 0,84 uD, 1,80 uD, 2,46 uD etc. Ar fi de notat de asemenea că la imaginile cu raster valorile înregistrate la densitometru constituie o densitate integrată. Aceasta reprezintă de fapt însumarea densităților foarte înalte și foarte scăzute ale punctelor de raster și respectiv ale spațiilor transparente dintre ele. Aici nu se va da decât diagrama de corespondență între densitatea optică integrată și suprafața relativă de acoperire cu puncte de raster numită și mărimea procentuală a punctului de raster sau mărimea punctului de raster (fig. 3.21) [87, 88].

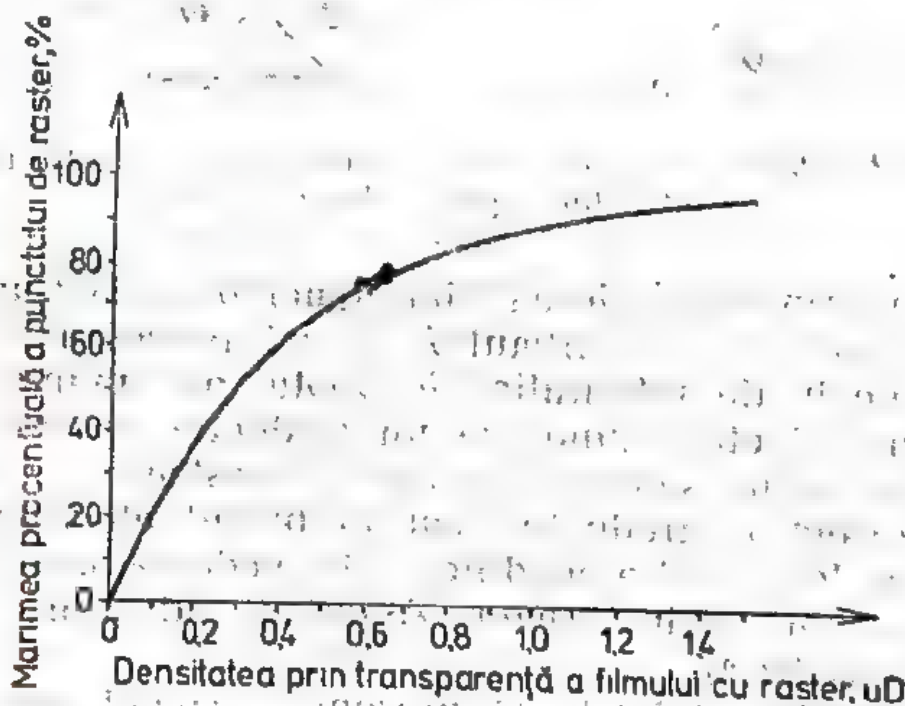


Fig. 3.21. Corespondența între densitatea optică integrată a imaginii cu raster și mărimea procentuală a punctului de raster.

Densitometrele sînt aparate opto-electronice care măsoară densitatea optică. În principiu, orice instrument care reușește să exprime cantitativ prin valori reactive sau absolute raportul dintre intensitatea luminii incidente (sau cea transmisă printr-o zonă a filmului considerată, total transparentă) și intensitatea

luminii transmise prin imaginea vizibilă sau cea reflectată de o imagine opacă, poate fi folosit pentru densitometrare.

În fig. 3.22 este reprezentat principiul de măsurare al densitometrelor prin transmisie (a) și prin reflexie (b): un spot de lumină incident, produs de o sursă s și un sistem de dirijare și formare a spotului.

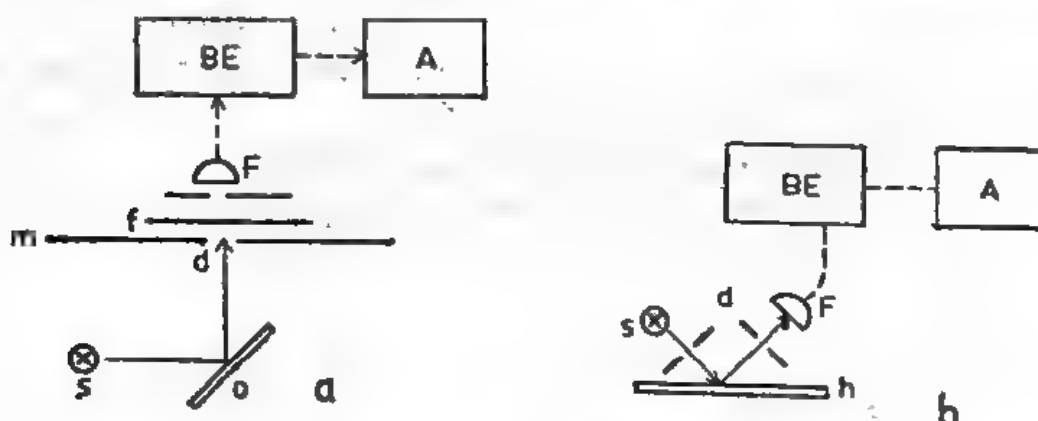


Fig. 3.22. Principiul de măsurare a densității optice prin transmisie (a) și prin reflexie (b).

o, trece prin deschiderea diafragmei d și se transmite sau se reflectă prin filmul f , așezat pe masa m , respectiv pe hîrtia fotografică h . Spotul de lumină transmis sau reflectat ajunge la un traductor de lumină F unde se obțin semnale electrice. Acestea sînt amplificate direct la traductor sau în blocul electronic BE unde au loc și alte modificări în vederea afișării rezultatelor la un instrument A cu ac indicator sau cu cifre (digitalizat).

Aparatele folosite în prezent răspund anumitor necesități legate de: exprimarea directă a densității optice prin logaritmare a valorii opacității, modul de afișare a datelor, mărimea diametrului spotului de lumină incident, transmis sau reflectat (diafragma), precizia măsurării și fiabilității aparatului. O exploatare ușoară a aparatelor este conferită de posibilitatea: reglării automate a zeroului la instrumentul de măsură; corecției curbei de redare a semnalului electric pentru corespondența cu valoarea logaritmică a opacității; memorării valorilor afișate; efectuării unor calcule sim-

ple între valorile de densitate optică măsurate consecutiv; măsurării culorilor prin intercalarea filtrelor complementare în calea razelor de lumină transmise spre traductor; măsurării directe a filmelor pe masa de retuş; măsurării densităţii optice a filmelor direct în aparatul de mărit cu ajutorul unor aparate similare densitometrelor, numite fotometre [87, 89].

3.3.2. SISTEMUL DE CORELARE A DENSITĂŢII OPTICE

Sistemul de corelare a densităţii optice cu factorii de influenţă în prelucrarea filmelor fototehnice porneşte de la curba caracteristică şi cuprinde o serie de caracteristici tehnice ale revelatorilor şi filmelor deduse direct sau derivind din aceasta.

3.3.2.1. CURBA CARACTERISTICĂ

În paragrafele anterioare a rezultat că expunerea determină cantitatea de argint fotolitic formată şi că aceasta este determinantă pentru evoluţia depozitului de argint în etapa de dezvoltare. Această dependenţă se exprimă printr-o relaţie grafică consacrată, cunoscută sub numele de curba de înnegrire sau curba caracteristică [90]. Coordonatele acesteia sînt densitatea optică şi expunerea. S-a arătat că expunerea E reprezintă cantitatea de lumină ce ajunge la emulsia fotosensibilă şi este egală cu produsul dintre intensitatea I a iluminării în planul filmului şi timpul t de acţiune a acesteia :

$$E = It$$

Expunerea se măsoară după unităţile mărimilor componente, lux·secunde.

Modificarea gradată a expunerii pentru obţinerea diferitelor valori necesare impresionării filmului a constituit o preocupare deosebită de-a lungul anilor. S-au încercat sisteme mecanice care să permită accesul diferenţiat al luminii spre film ($I \neq ct$), modificarea

timpului de expunere ($t \neq ct$), modificarea simultană a ambelor valori I și t [5]. Cu timpul, s-a generalizat un sistem de expunere care astăzi este unanim acceptat și în care modificarea sau modularea intensității luminii este obținută prin intercalarea unui cîm optic în calea razelor de lumină. Cîmul optic prezintă o înnegrire variabilă continuă sau în trepte, astfel încît diferența între două trepte spre exemplu, poate fi 0,3, 0,15, 0,10 uD. Efectul va fi acela al modificării treptate a intensității luminii astfel încît fiecare 1,00 uD în plus va scădea valoarea I de 10 ori (1:10) așa cum se deduce și din următoarele două șiruri corespondente :

D (uD)	0	1	2	3
I	1	1:10	1:100	1:1 000

Considerînd modificarea expunerii cu ajutorul cîmului optic, notațiile din abscisa curbei caracteristice

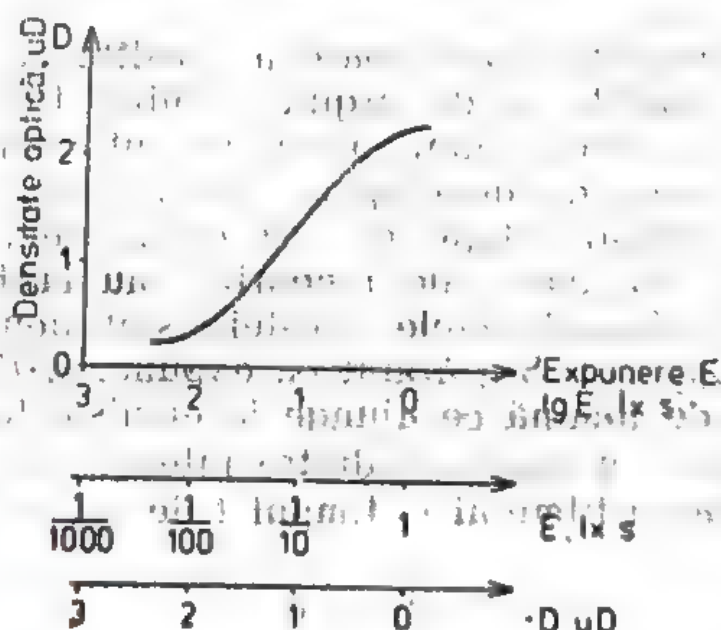


Fig. 3.23. Curba caracteristică și posibilitățile de reprezentare a expunerii prin unități lux, secundă în scară logaritmică sau linară și prin unități de densitate optică.

(fig. 3.23) pot fi trecute în ordinea crescătoare, de exemplu sub forma 1:1 000, 1:100, 1:10, 1, dar de obicei se preferă forma logaritmică a acestor valori

subunitate: $\bar{3}, \bar{2}, \bar{1}, 0$. Exprimată în forma unităților de densitate optică corespunzătoare treptelor clinului optic, notațiile apar ca un șir descrescător de valori. Pentru respectarea sensului crescător al abscisei, se obișnuiește ca notația simbolului densității să fie însoțită de semnul minus ($-D$) (fig. 3.23). În practică, forma cea mai răspândită, datorită accesibilității în orice atelier de fotoreproducere, o are reprezentarea curbei caracteristice în coordonate $D=f(-D)$ în care modularea expunerii se realizează printr-un clin optic (fig. 3.24).

Elementele curbei caracteristice:

— Piciorul curbei în porțiunea AB (fig. 3.25) [90] reprezintă creșterea neproportională de densitate optică pe filmul expus. În această zonă, începând cu nivelul

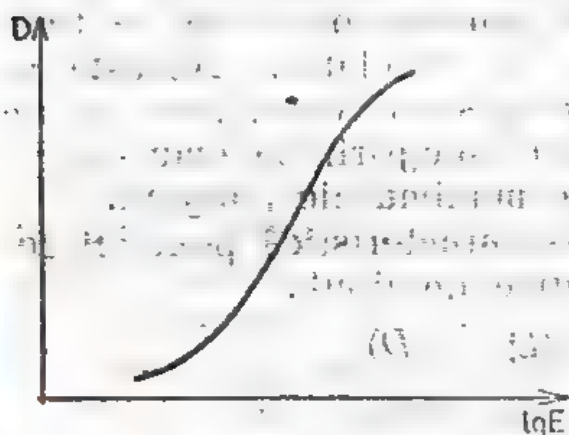


Fig. 3.24. Construcția curbei caracteristice în coordonate $D = f(-D)$ prin considerarea valorilor de densitate optică pe clinul optic (abscisa) și filmul expus și prelucrat (ordona-ta).

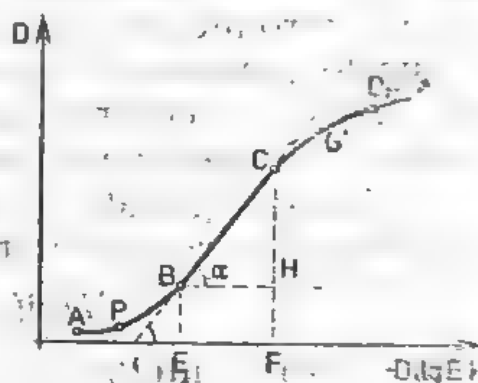


Fig. 3.25. Elementele curbei caracteristice.

minim al densității optice, numită densitate de voal, D_v , în punctul A, are loc o creștere lentă apoi mai rapidă a densității pentru intervale egale de expunere. Valoarea densității de voal D_v nu depășește 0,05 uD la filmele lith, 0,07 uD la filmele liniare și 0,1 la filmele în somitonuri în condițiile unei durate limitate de dezvoltare.

— Zona de proporționalitate a curbei corespunde porțiunii BC din figură și se caracterizează prin creșterea constantă a densității pe filmul expus pentru intervale egale de expunere.

Prelungirea porțiunii rectilinii a curbei intersectează axa absciselor în punctul i numit punct de inerție. În anumite limite ale variabilelor de prelucrare, localizarea acestui punct rămâne fixă, aceasta fiind considerată o constantă a materialului fotosensibil (v. și fig. 3.33).

— Umărul curbei, ultima porțiune CD a curbei, reprezintă o nouă zonă de neproporționalitate ce cuprinde și densitatea maximă în punctul D_M . Expunerile foarte mari pot conduce la descreșterea curbei în domeniul de solarizare, neprezentat în figură.

Apariția imaginii vizibile în timpul dezvoltării are loc după trecerea unei anumite perioade de timp de la introducerea filmului în revelator. Aceasta se numește perioadă de inerție și se măsoară prin durata de timp t_0 necesară apariției înnegririi pe emulsia filmului în zonele de densitate maximă ale imaginii.

De menționat că curba caracteristică poate fi redată și prin relații matematice de tipul:

$$dD/dt = k (D_{\infty} - D)$$

sau în forma integrată

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-k(t-t_0)}) \quad (3.32),$$

În care t_0 este perioada de inerție, D_{∞} — densitatea optică pe film după dezvoltarea prelungită, D — densitatea optică la timpul t , k — o constantă ce depinde de prelucrare și film [4].

3.3.2.2. ACTIVITATEA REVELATORULUI

Punctul de inerție i a servit și ca reper pentru stabilirea sensibilității materialelor fotosensibile. În prezent, sensibilitatea materialelor fotosensibile se definește în legătură cu expunerea (densitatea) care produce pe film după prelucrare o anumită densitate

optică de exemplu cu 0,1 uD sau 0,2 uD mai mult decât densitatea de voal: $D_v + 0,1$ sau $D_v + 0,2$. Astfel, în sistemul DIN sensibilitatea este definită de numărul treptei clinului optic (30 trepte din 0,1 uD în 0,1 uD) care produce în anumite condiții pe filmul expus o densitate optică egală cu $D_v + 0,1$.

În mod similar, din punct de vedere al prelucrării filmelor, sensibilitatea sau activitatea unui revelator este o mărime importantă pentru caracterizarea cineticii de dezvoltare.

În fig. 3.26 sînt reprezentate curbele caracteristice pentru două filme de același tip, expuse printr-un clin optic și dezvoltate în doi revelatori de activitate diferită. Pentru revelatorul mai activ, densitatea P este obținută pe filmul expus mai puțin (densitatea mai mare pe clinul optic, stînga) iar pentru revelatorul mai puțin activ aceeași densitate P este obținută pe filmul expus mai mult (densitate mai mică pe clinul optic, dreapta). Se poate trage de asemenea concluzia că natura revelatorului modifică sensibilitatea filmului: cu cît revelatorul este mai activ cu atît sensibilitatea materialului fotografic este mai mare, ceea ce, cu alte cuvinte, înseamnă că aceeași densitate P poate fi obținută cu o expunere mai mică sau în dreptul unei trepte cu densitate mai mare de pe clinul optic.

Este de dorit ca valoarea densității P să fie aleasă în apropierea densității de voal, de exemplu $P = D_v + 0,1$, deoarece în această zonă variațiile datorate altor factori (agitarea, temperatura) sînt minime. Astfel, în funcție de condițiile de lucru, pentru același revelator se obțin abateri mari în densitățile maxime. Mai mult, este posibil ca un revelator mai activ de un anumit tip să producă densități maxime mai mici decât cele obținute cu un revelator mai puțin activ de alt tip (fig. 3.27).

Activitatea unui revelator oarecare se exprimă în mod relativ prin valoarea densității de pe clinul optic care, în condiții constante de expunere și de dezvoltare, produce pe un anumit film după prelucrare o

densitate cu 0,1 uD înai mult decât densitatea de voal *. Da exemplu, activitățile revelatorilor pentru curbele reprezentate în fig. 3.26 sînt 2,1 uD și 1,6 uD.

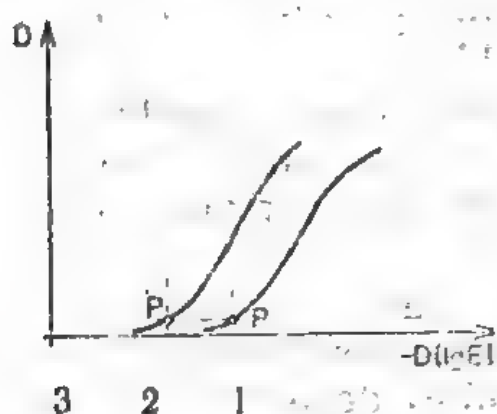


Fig. 3.26. Determinarea activității a doi revelatori prin densitatea de pe clinul optic care produce pe filmul expus o anumită densitate P .

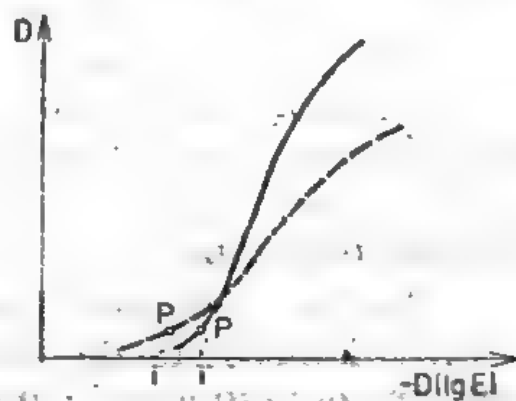


Fig. 3.27. Diferențierea a doi revelatori, unul cu activitate mai mare și contrast scăzut ---, altul cu activitate mai mică și contrast mărit —.

Modificările ce apar prin nerespectarea condițiilor constante de expunere și prelucrare nu se datoresc activității revelatorului.

* Pentru cazul unui anumit tip de revelator și condiții constante de expunere și prelucrare, pentru grupele film lith-revelatori lith, film semiton-revelatori semiton (sau liniari) valoarea P poate fi dată de densități mai mari, spre exemplu, de densitățile extreme ale intervalului reproducibil la tipar. Astfel, normele interne NI 498 și 499/1975 CCES prevăd [91] următoarele condiții la determinarea activității unor:

— revelatori lith — expunerea 450 lxs, film 081p, raster magenta 54 l/cm, timp de dezvoltare egal cu durata optimă de dezvoltare, temperatura revelatorului $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, densitatea $P = 1,0 \text{ uD}$;

— revelatori semiton — expunerea 90 lxs, film N33p, timp de dezvoltare 3(4,5) minute, temperatura revelatorului $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, densitatea $P = 1,80 \text{ uD}$.

Valorile menționate pentru P , în acest caz, spre deosebire de cele menționate mai sus, au dezavantajul că nu permit compararea revelatorilor de tipuri diferite.

Coeficientul de contrast (numit și contrast sau contrast local) într-un anumit punct al curbei se exprimă prin tangenta trigonometrică a unghiului format între tangenta în acel punct G' la curbă și proiecția ei pe abscisă (fig. 3.25). Contrastul dă indicații asupra creșterilor de densitate pe filmul expus în funcție de o valoare dată a expunerii.

Variația contrastului local, reprezentată în fig. 3.28 [87] pentru întreaga curbă caracteristică, oferă explicații privind necesitatea efectuării unui regim de expuneri care să situeze reproducerea în zona de proporționalitate pe filmul expus. Într-adevăr, în zona MC imaginea expusă poate reda corect tonalitățile imaginii de reprodus pe cînd în zonele AM și CN apar reproduceri deformate ale

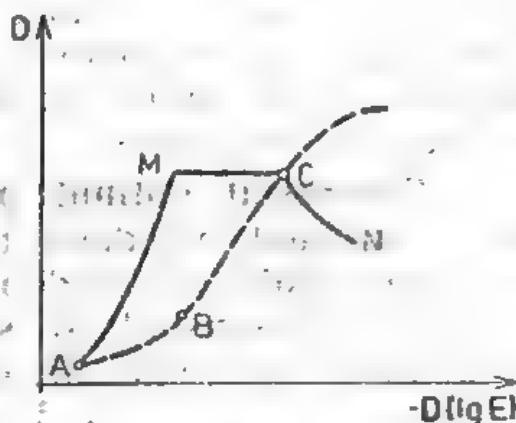


Fig. 3.28. Reprezentarea cu linie continuă a contrastului local pentru curba caracteristică. Porțiunea paralelă cu axa absciselor corespunde contrastului γ al curbei caracteristice.

acestora deoarece pentru intervale egale de expunere au loc creșteri diferite de densitate optică pe filmul expus. Această observație are importanță deosebită în practica fotoreproducerii.

În legătură cu expunerea în zona de proporționalitate se definește și latitudinea de expunere EF (v. fig. 3.25). Aceasta cuprinde valorile de expunere pentru care se obține o creștere proporțională a densității optice pe filmul expus. Latitudinea de expunere cuprinde și intervalele de expuneri pentru care, pe filmul destinat copierii pe formele de imprimare, se obține intervalul de densități reproductibile la tipar, de exemplu 10%—90% punct de raster pentru tiparul offset.

Contrastul în porțiunea rectilinie a curbei se numește și gama, se notează cu γ și este determinat de tangenta trigonometrică a unghiului α format de prelungirea dreptei și axa absciselor (v. fig. 3.25).

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\overline{CH}}{\overline{BH}} \text{ sau } \gamma = \frac{\Delta D}{\Delta \lg E} \text{ sau } \gamma = \frac{\Delta D}{\Delta D_{EF}} \quad (3.33).$$

Dacă curba caracteristică nu are o porțiune rectilinie bine distinctă, se poate calcula un contrast mediu prin medierea mai multor valori ale contrastului în câteva puncte din acea zonă.

Contrastul obținut pe film prin fotoreproducere este important în redarea detaliilor de tonalitate ale originalului. Valoarea sa depinde pe de o parte de natura emulsiei fotosensibile (a se vedea și fig. 1.2) și pe de altă parte de condițiile de expunere (1) și prelucrare (2).

1) *Condițiile de expunere* se referă atât la compoziția spectrală a razelor de lumină cât și la cantitatea It a expunerii, aceasta din urmă trebuind să fie suficientă pentru obținerea prin dezvoltare a densității maxime dorite. Compoziția spectrală a luminii influențează impresiunea emulsiei în funcție de sensibilitatea spectrală a acesteia :

— Compoziția spectrală a luminii se referă la distribuția energiei luminii în spectrul vizibil și depinde de tipul sursei (cu filament incandescent, descărcări în gaze). În fig. 3.29 [87] este reprezentată grafic energia culorilor spectrale componente ale luminii emise de două surse diferite. Rezultă că o sursă cu temperatura de culoare* de 3000°K emite puternic în zona roșu și că lumina emisă de o sursă de 5500°K este bine echilibrată energetic conținând proporții egale din culorile luminii albe. Este de înțeles că lumina dezechili-

* Temperatura de culoare a unei surse de lumină este temperatura absolută, exprimată în grade Kelvin, la care ar trebui adus „corpul negru absolut” pentru a emite o lumină de compoziție spectrală identică cu aceea a luminii emise de sursă.

brată din punct de vedere energetic va impresiona diferit un film panoramic față de lumina albă echilibrată energetic.

— Sensibilitatea spectrală a emulsiei se referă la impresionarea diferită a acesteia în funcție de sensibilizatorul optic conținut. În fig. 3.30 este reprezentată calitativ densitatea optică obținută după expunerea în

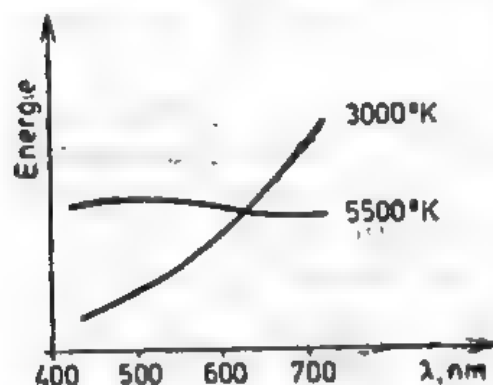


Fig. 3.29. Distribuția spectrală relativă a energiei luminii emise de două surse de lumină.

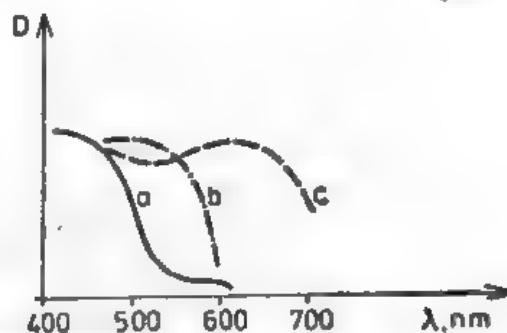


Fig. 3.30. Influența sensibilității spectrale a emulsiei fotosensibile asupra densității optice D obținute pe filmul expus în lumină albă:

a — film nesensibilizat optic; b — film ortocromatic; c — film pancromatic.

lumină albă a unor filme nesensibilizate optic (a), ortocromatice (b) și pancromatice (c).

2) *Condițiile de prelucrare*, considerînd un material fotosensibil dat, se referă în principal la tipul revelatorului, a , și la durata dezvoltării b .

a) *Tipul revelatorului* este definit de natura chimică și concentrația componentilor. În funcție de contrastul pe care îl asigură, revelatorii se împart în revelatori de mare contrast sau de tip lith, revelatori de contrast de tip liniari și revelatori semiton de contrast moale, normal, mărit. Asupra influenței exercitate în general de compoziția revelatorului la prelucrarea filmelor se va reveni în subcapitolul următor.

Contrastul realizat de revelatori la prelucrarea unui anumit film în semitonuri poate fi determinat în mod relativ astfel: se expune filmul prin clinul optic, se dezvoltă la durata optimă, se trasează curba

caracteristică, se calculează contrastul acesteia considerând intervalul expunerii echivalente de $1,3 \text{ uD}$ din dreptul punctului $P - D + 0,1$ și diferența ΔD conform (fig. 3.31) după [92]. Contrastul realizat de revelator, $\Delta D/1,3$, va depinde de valoarea ΔD . Valoarea $\lg E = 1,3 \text{ uD}$ reprezintă valoarea medie pentru filmele negative de la care se pornește în realizarea filmelor destinate copierii pe formele de imprimare („domeniul densității de bază”).

Contrastul realizat de revelatori la prelucrarea unui anumit film lith poate fi calculat din curba caracteristică considerând expunerea prin raster sau fără raster. În primul caz se obține un film pozitiv în semitonuri la care contrastul poate fi determinat prin procedeul convențional $\Delta D/\Delta \lg E$ pentru porțiunea dreaptă a curbei caracteristice (fig. 3.32), sau prin procedeul de notare prezentat la pag. 112.

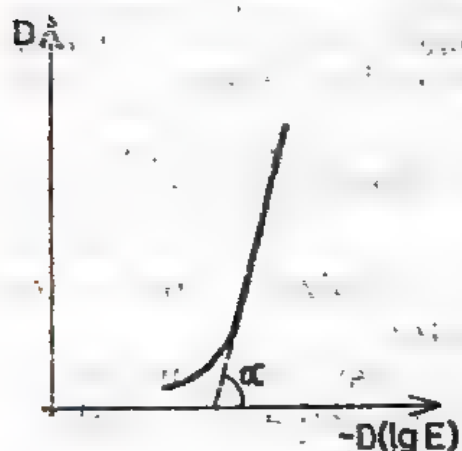


Fig. 3.31. Determinarea contrastului realizat de un revelator asupra unui film lith (imagine în semitonuri).

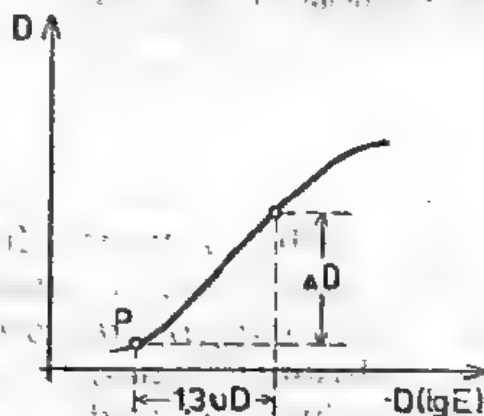


Fig. 3.32. Determinarea contrastului realizat de un revelator semiton sau lith asupra unui film semiton sau unui film lith (imagine în semitonuri și respectiv cu raster).

b) Durata dezvoltării modifică contrastul curbei caracteristice, așa cum rezultă din fig. 3.33, considerată pentru grupul film semiton-revelator semiton. Începând de la valorile mici ale duratei de dezvoltare, contrastul curbei crește rapid și apoi mai lent în domeniul

uzual al valorilor duratei de dezvoltare. Mărind în continuare aceste valori, contrastul curbei caracteristice crește foarte lent, rămâne constant sau regresează. Ca urmare a prelungirii duratei de dezvoltare peste valorile folosite în practica fotoreproducerii, au loc și

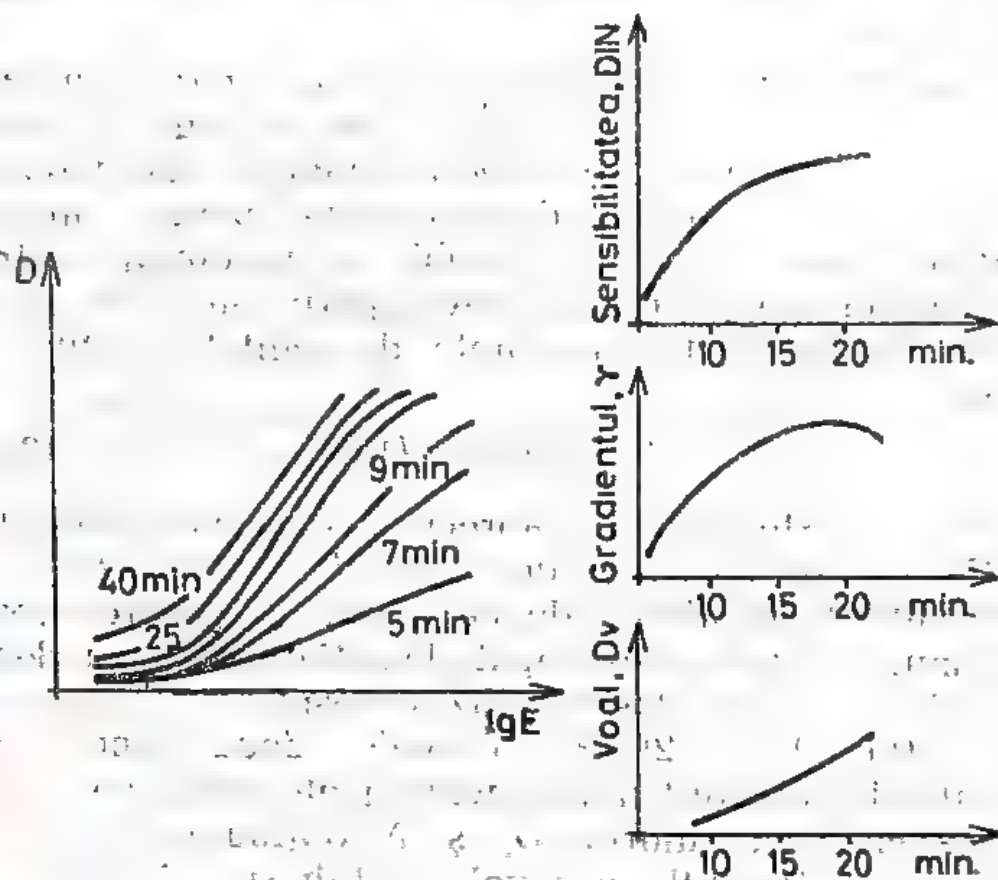


Fig. 3.33. Modificarea curbei caracteristice cu timpul de dezvoltare. Reprezentarea modificărilor de sensibilitate, contrast și densitate de voal deduse din curbele caracteristice pentru un film semiton.

alte modificări ale curbei caracteristice legate în principal de creșterea sensibilității (activitatea revelatorului) și densității de voal (fig. 3.33). De remarcat că la valori mari ale duratei de dezvoltare are loc și o reducere neselectivă a bromurii de argint din cristalele lipsite de centri stabili de imagine latentă. Această creștere se datorează acțiunii reducătoare a revelatorului asupra centrilor de sensibilitate din emulsie, efectul acestela fiind formarea voalului de dezvoltare.

La grupul film semiton-revelator semiton durata dezvoltării se alege în funcție de contrastul cerut de imaginea care se reproduce, astfel că latitudinea de dezvoltare depinde de original și filmul expus. Valoarea maximă a duratei de dezvoltare este limitată de mărimea admisă a densității de voal (v. și paragraful 3.3.2.1).

La materiale fotosensibile lith prelucrate în revelatori lith, creșterea și regresia contrastului în funcție de durata dezvoltării sînt foarte evidente, iar valoarea maximă a acestuia este determinantă pentru calitatea imaginii prelucrate. Pentru stabilirea nivelului contrastului în funcție de durata dezvoltării s-a imaginat un sistem de apreciere prin note de calitate deduse cu formula

$$N = 10 (1 - D_x^2) \quad (3.34),$$

în care N este nota de apreciere cuprinsă între 0 și 10, D_x — diferența de densitate $D_1 - D_2$, D_1 și D_2 reprezentînd densitățile de pe clinul optic care produc pe filmul expus și dezvoltat densități egale cu densitatea de voal D_r plus 0,1 uD și respectiv plus 2 uD ($D_r + 0,1$, $D_r + 2$) [93]. Primele două rînduri din tabelul 3.10, alcătuit după lucrarea elaborată de V. Bălan, exemplifică valorile D_x și N obținute prin prelucrarea unui film lith în revelator lith și liniar. Rezultă în mod clar un maxim al contrastului în primul caz.

Tabelul 3.10

Influența tipului de revelator asupra mărimii contrastului exprimată prin note de calitate N

		Durata de dezvoltare, min			
		2	2,5	3	4
revelator lith (G 8p)	D_x	0,44	0,32	0,45	0,58
	N	8,01	9,10	8,00	6,65
revelator liniar (metol hidro- chinonă)	D_x	—	—	—	—
	N	4,30	5,00	5,20	5,40

La grupul film lith-revelator lith contrastul maxim în funcție de durata dezvoltării este datorat „efectului lith”, asupra căruia se va reveni în paragraful 3.4.1. Acesta este important deoarece influențează direct calitatea contururilor ce delimitează zona de densități extreme ale imaginilor liniare sau cu raster. De exemplu, calitatea punctelor de raster poate fi stabilită prin aprecierea vizuală cu ajutorul microscopului sau prin interpretarea datelor obținute la un microdensitometru cu înregistrare grafică (fig. 3.34). O calitate corespunzătoare a punctelor de raster este definită de: margini clare (margini precis conturate), lipsa punților de legătură la punctele de raster de 50%, existența spațiilor transparente în umbrele imaginii la punctele de raster de 90%, păstrarea caracteristicilor de calitate și după slăbirea filmului (20% diferență procentuală de densitate optică integrată, înainte-după slăbire) [94]. Cu ajutorul unui microscop (mărire 10^2 ori), se poate aprecia calitatea punctului de raster prin următorul punctaj care ține seama de ponderea unei anumite caracteristici asupra calității imaginii cu raster:

— densitatea generală a punctului . . .	2 puncte
— efectul de margine	1 puncte
— calitatea marginii (circumferinței punctului de raster)	3 puncte
— îmbălsirea în umbre, formarea punților de legătură în tonurile medii și densitatea optică între puncte . .	2 puncte
— comportarea la slăbire	<u>2 puncte</u>
Calitate foarte bună	10 puncte

Expunând prin clinul optic și raster câteva bucăți din același film lith, dezvoltând la diverse valori de timp și apreciind calitatea punctelor de raster obținute

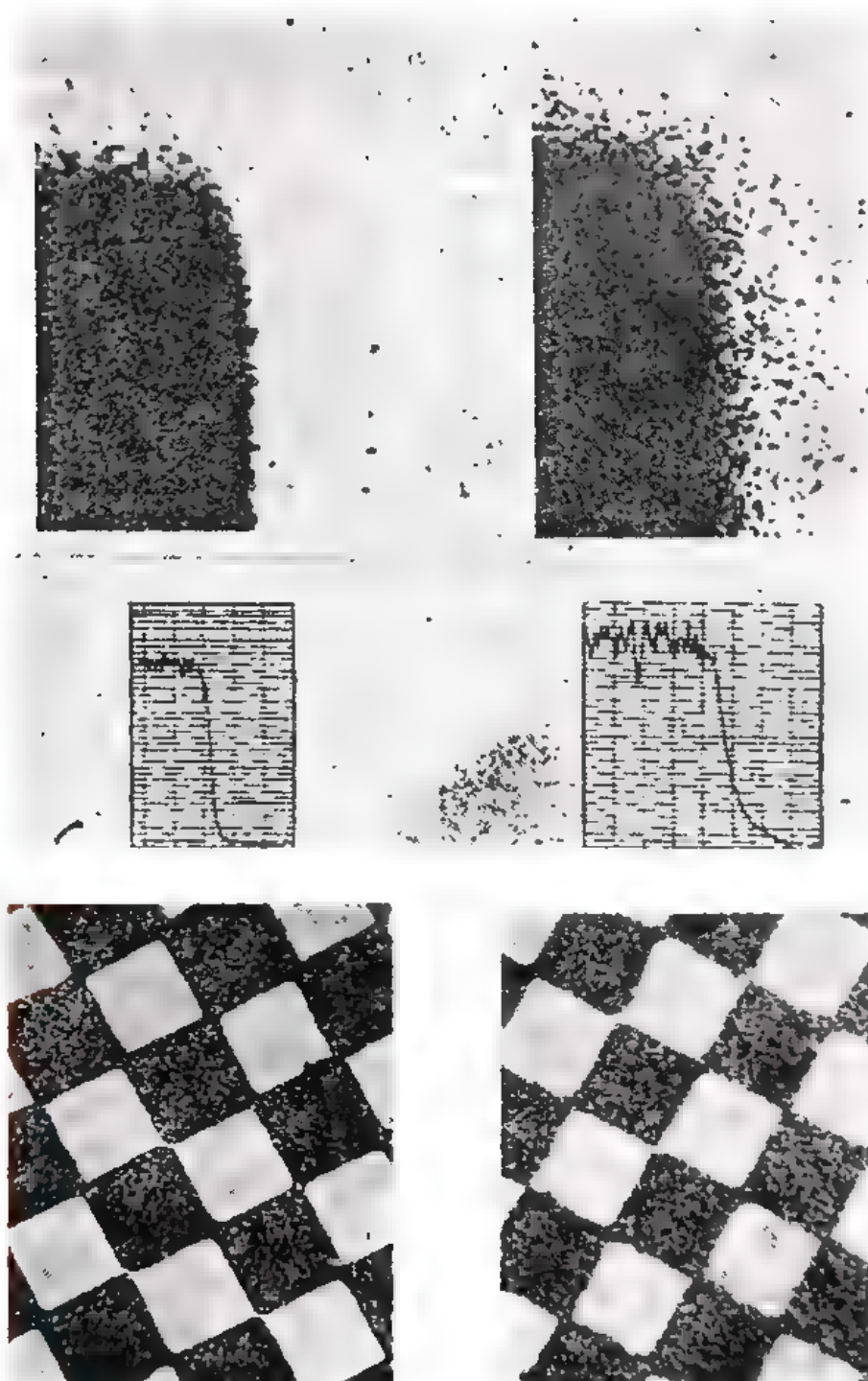


Fig. 3.34. Calitatea punctelor de raster obținute pe filmele lith.

pentru fiecare durată de dezvoltare în parte, (fig. 3.35), se pot stabili :

— latitudinea de dezvoltare \overline{AB} , adică intervalul de timp de dezvoltare pentru care se obțin puncte de raster corespunzătoare ;

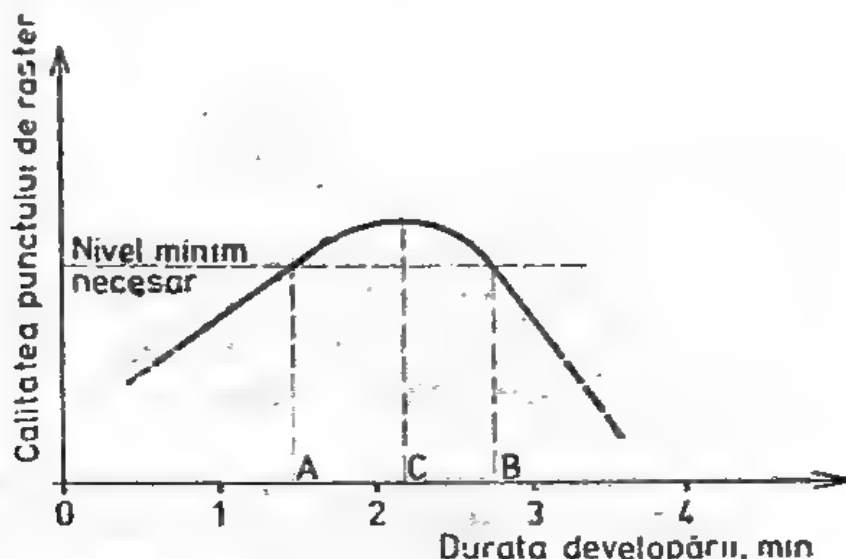


Fig. 3.35. Importanța duratei de dezvoltare asupra calității punctelor de raster pe filmele lith:

\overline{AB} — latitudinea de dezvoltare; C — durata optimă a dezvoltării lith, min.

— durata optimă de dezvoltare C pentru care se obțin puncte de raster de cea mai bună calitate.

3.3.2.4. CONSUMUL DE REVELATOR

Modificările ce apar în activitatea și contrastul revelatorului în timpul prelucrării filmelor se datoresc schimbărilor produse în compoziția și concentrația soluției de revelator. Aceasta modifică cinetica dezvoltării și deci curba caracteristică.

Pe parcursul prelucrării filmelor în soluția de dezvoltare are loc o micșorare a concentrației componentelor revelatorului concomitent cu creșterea concentrației produsilor de reacție. Astfel, agentul de dezvoltare (de exemplu hidrochinona) și sulfitul se descompun treptat odată cu formarea de noi compuși cum ar fi sulfonații agentului de dezvoltare (v. și pa-

ragraful 3.4.1), acizi monohalogenati (de exemplu HBr), hidroxizi (de exemplu NaOH), sulfati precum si bromura (NaBr sau KBr) ce se adauga concentratiei preexistente in revelator. Formarea de noi compusi si descompunerea celor preexistenti se datoreaza pe de o parte reactiei propriu-zise de dezvoltare cu halogenuri de argint si cu alti compusi din emulsia filmului si pe de alta parte reactiei continue de oxidare cu oxigenul si alte gaze existente in aer. Ultima schimbare se datoreaza in principal compozitiei revelatorului si conditiilor de prelucrare cum ar fi: suprafata de contact cu aerul, durata de timp scursa de la preparare sau de la prelucrarea primului film. Complexitatea reactiilor de reducere si oxidare da nastere unui numar mare de compusi dintre care numai o parte au fost amintiti mai sus.

Un calcul relativ simplu [95] permite determinarea cantitativă a substanțelor ce se descompun (1) sau ce se formează (2) în timpul dezvoltării.

1) Dacă C este concentrația în g/l a substanței ce se descompune, C_0 — concentrația inițială în g/l a aceleiași substanțe, v — volumul de lichid preluat de film sau eliminat în unitatea de timp (minute), V_0 — volumul inițial de revelator, atunci concentrația în g/l a substanței ce se descompune va fi :

$$y = V_0 C + v (C_0 - C) \quad (3.35).$$

Pentru menținerea caracteristicilor revelatorului ar trebui ca, pe măsura descompunerii, să se completeze cu cantitățile y de substanțe. Rețeta soluțiilor de regenerare a revelatorilor ține cont de acest raționament.

2) Dacă C este concentrația substanței considerate formată în timpul t (minute), C_0 concentrația aceleiași substanțe existente inițial, v — volumul de lichid preluat de film sau eliminat în unitatea de timp (minute), V_0 — volumul inițial de revelator, atunci concentrația x în g/l a substanței ce se formează în momentul t va fi :

$$x = C + (C - C_0) e^{\frac{-v t}{V_0}} \quad (3.36).$$

Pentru menținerea caracteristicilor revelatorului, substanțele nou create trebuie eliminate într-un fel oarecare. În mod avantajos, prin sistemul de eliminare treptată a soluției de dezvoltare (preluare cu filmul sau eliminare pentru completare cu regenerator), se ajunge la un moment dat la un echilibru între cantitatea de substanță nou produsă și cea îndepărtată odată cu eliminarea porțiunilor de revelator. Explicitată pentru timpul t necesar atingerii situației de echilibru între cantitatea de substanță produsă în timpul dezvoltării și cantitatea de substanță eliminată odată cu volumul de lichid, relația (3.36) devine :

$$t = \frac{2,3V_0}{v} \log \frac{C - C_0}{C - x} \quad (3.37).$$

Cantitatea de revelator eliminată sau rata regenerării (v. și paragraful 9.2.2) trebuie să țină seama de necesitatea menținerii acestui echilibru.

La stabilirea caracteristicilor unui revelator se au în vedere modificările ce apar prin determinarea: consumul specific de revelator (1), schimbării activității și contrastului revelatorului (2), stabilității revelatorului în timp (3).

1) Consumul specific de revelator este definit de volumul de revelator care poate dezvolta un metru pătrat de film fără să aibă loc o scădere a densității optice mai mare de 10—15% față de o valoare de referință.

Pentru revelatorul lith, un film de control expus prin raster după un clin optic în trepte se dezvoltă imediat după prepararea unui litru de soluție în tasa de lucru și apoi, la fiecare 30 minute după menținerea în tasă timp de 3 minute a cîte 1 000 cm² film lith expus pe toată suprafața (puncte de raster 50%). Aceeași treaptă pe filmul de control, cu densitatea optică cît mai apropiată de 1,0 uD, se măsoară după fiecare 1 000 cm² (0,1 m²) film și se înscriu valorile într-un

grafic ca acel din fig. 3.36, determinându-se suprafața S de film după care densitatea de referință a scăzut cu 0,15 uD. Rezultatul se exprimă în litri revelator/ m^2 film prelucrat. Acesta exprimă deopotrivă modificarea compoziției revelatorului prin reacția de de-

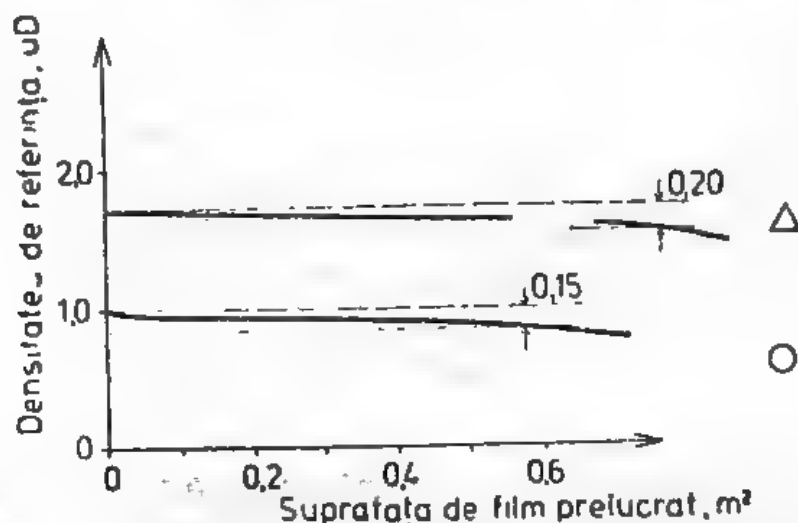


Fig. 3.36. Determinarea consumului specific de revelator. Scăderea densității optice de referință odată cu creșterea suprafeței de film prelucrat: Δ — film semiton-revelator semiton, O = film lith-revelator lith.

velopare cât și prin oxidarea datorită oxigenului din aer.

Pentru revelatorul semiton se procedează similar ca la revelatorul lith, cu deosebirea că: filmul de control este de tip semiton, cei 1 000 cm^2 film sînt expuși astfel ca după 3 minute dezvoltarea să aibă densitatea optică de 1,5 uD, densitatea de referință este $D = 1,8$ uD, diferența de densitate admisibilă este de 0,2 uD (fig. 3.36).

2) *Modificarea treptată a activității și contrastului revelatorului* se poate determina pe aceleași filme de control.

— Modificarea activității revelatorului se exprimă prin diferența între valoarea D_1 a densității pe clinul optic care produce pe primul film de control prelucrat o densitate optică $P = D_1 + 0,1$ și valoarea D_2 de pe

clinul optic care produce pe filmul de control cu care s-a determinat consumul specific maxim de revelator o densitate $P = D_v + 0,1$. Rezultatul D_1-D_2 se exprimă în unități de densitate optică.

— Modificarea contrastului revelatorului se determină prin calcularea raportului $\Delta D/1,3$, unde ΔD este diferența de densitate pe filmul de control corespunzătoare diferenței de densitate 1,3 uD de pe clinul optic. Rezultatul se exprimă printr-un număr adimensional egal cu diferența între raportul obținut pe primul film de control și pe filmul de control determinat pentru consumul specific maxim de revelator.

3) *Stabilitatea în timp a revelatorului* este definită de durata de timp de la pregătirea într-o tasă a unui litru de soluție până la modificarea caracteristicilor acesteia pentru developare. În acest scop, se pregătesc mai multe tase cu câte un litru de revelator. Se expun constant printr-un clin optic mai multe filme de control și se developează în condiții normale câte unul la fiecare două ore în una dintre tase (într-o tasă are loc o singură developare). Se consideră durata de timp în ore până la care se observă modificări mai mari de 0,05 uD față de densitatea de referință 1,0 uD (lith-raster) și 1,8 uD (semiton) determinate la developarea inițială. În plus, se cere ca pe parcursul a 8 ore revelatorul lith, preparat dar nefolosit, să nu prezinte depuneri, colorație brun intens, miros puternic de formaldehidă.

3.3.2.5. PUTEREA DE REZOLUȚIE, UNIFORMITATEA INNEGRIRII

Redarea uniformă a zonelor de densitate continuă (granularitatea și capacitatea de redare distinctă a detaliilor fine și apropiate ale unei imagini (puterea de rezoluție), sînt cerințe formulate deopotrivă emulsiei fotosensibile și prelucrării acesteia.

Influența emulsiei se manifestă prin mărimea cristalelor de halogenură de argint, aceasta fiind evidentă în special la emulsiile foarte sensibile și de contrast redus [96]. Cristalele inițial mari și depozitele

de argint formate pe locul acestora după dezvoltare fac geometric imposibilă demarcarea strictă a zonelor expuse de cele neexpuse. Mai mult, sub acțiunea revelatorului, depozitul de argint poate forma agregate de grăunți elementari de mărime și cu răspîndire neuniformă la marginea detaliilor fine (imagini liniare și cu raster) sau la zonele cu densitate continuă (imagini în semiton). În același timp, revelatorul poate contribui pe de o parte la dezvoltarea cît mai strictă și uniformă a zonei supuse acțiunii luminii, deci de a împiedica reducerea ionilor de argint din cristalele adiacente ce nu conțin centri stabili de imagine latentă.

Efectul însumat al acțiunii acestor factori de influență poate fi observat cu ochiul liber sau la mărirea de cîteva ori a imaginii în semitonuri, sub forma unor neuniformități și discontinuități acolo unde ar trebui să fie o înnegrire continuă (granularitatea imaginii). Granularitatea imaginii, numită și macrogranulație, are și o substructură denumită microgranulație ce devine vizibilă la mărimi de peste 100 de ori [5]. Microgranulația se datorește grăunților individuali ce formează imaginea de argint și se exprimă prin granulația emulsiei. Granulația și granularitatea emulsiei sînt noțiuni apropiate și în practică acestea se determină cu ajutorul unor metode subiective (aprecierea vizuală a neuniformităților prin mărire în mod absolut sau față de etaloane) sau obiective (determinarea neuniformităților cu ajutorul unui microfotometru cu înregistrator grafic (fig. 3.37) [87] și introducerea mărimilor deduse — amplitudine, abaterea medie standard, frecvența oscilațiilor etc. — într-o formulă de calcul).

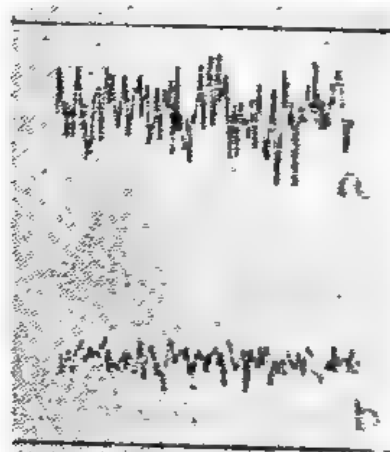
Pentru aprecierea granulației la un film în funcție de revelatorii care se încearcă, se poate adopta următorul procedeu: se expune direct filmul, se dezvoltă în condiții optime și constante o zonă cu densitatea de 0,5 uD de pe imagine, se mărește de n ori pînă la observarea vizuală a neuniformităților și se exprimă rezultatul prin factorul de granulație $g = 1/n \cdot 100$ [97]. La dezvoltarea unei imagini în semitonuri, pentru un film dat, influența determinantă asupra neuniformități-

lor în condițiile unei prelucrări normale este dată de tipul revelatorului semifon: un revelator mai activ accentuează granulația, pe când un revelator mai lent (revelator de granulație fină) reduce la minimum influența defavorabilă a dezvoltării.

Pentru aprecierea puterii de rezoluție la un film dat în funcție de revelatorii care se încearcă, se deter-



Fig. 3.37. Exemplificarea neuniformităților unei imagini prin mărirea acesteia de 2, 5, 60, 400 ori; înregistrarea grafică, cu ajutorul unui microfotometru, a fluctuațiilor de la valoarea medie aparent constantă a unei zone cu granularitatea mai mare (a) și mai mică (b).



mină numărul de linii pe centimetru care mai apar distinct după prelucrarea filmului expus printr-o scală etalon [98, 99]. Aceasta poate fi o miră cu mai multe zone separate care se deosebesc între ele prin numărul de linii transparente și opace de grosime egală conținute în fiecare zonă sau o miră cu linii transparente și opace, de grosime din ce în ce mai mică, înșiruite fără separații (fig. 3.38). La dezvoltarea unei imagini cu raster, determinante asupra puterii de rezoluție sînt calitatea revelatorului lith și respectarea valorii optime a duratei de dezvoltare (v. și paragraful anterior), în timp ce la dezvoltarea unei imagini în semitonuri determinant este tipul revelatorului folosit.

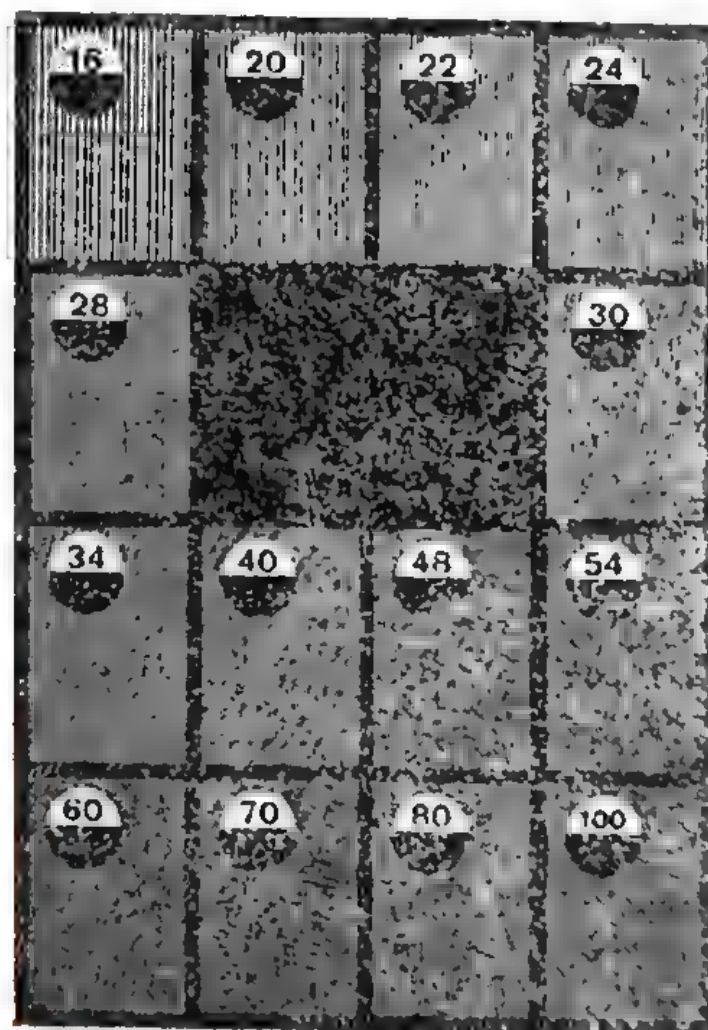
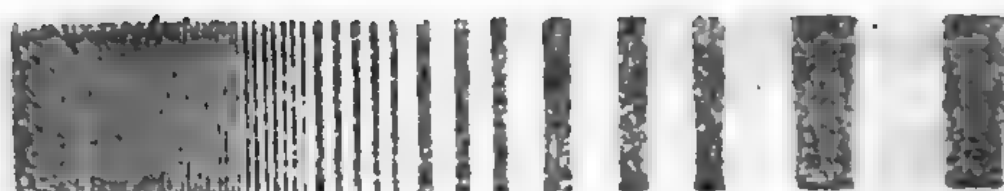


Fig. 3.38. Mire pentru determinarea puterii de rezoluție.

3.3.2.6. CONDIȚIILE DE MEDIU

Pentru un film dat, cinetica dezvoltării fiind direct influențată de procesul de difuzie și de reacțiile chimice, înseamnă că depinde și de condițiile de mediu, dintre care reînnoirea (1) și temperatura (2) sînt cele mai importante. Și în acest caz, modificările pot fi urmăriți și determinate prin curba caracteristică direct și prin relații grafice sau de calcul derivînd din aceasta, așa cum rezultă pe scurt din cele ce urmează:

1) *Reînnoirea la interfața film-revelator* se referă la îndepărtarea soluției mai consumate din această zonă și înlocuirea cu soluție mai „proaspătă” din masa revelatorului.

Scăderea concentrației componentelor revelatorului în stratul limită la interfața emulsie-lichid, staționarea și acumularea produsilor de reacție în stratul limită pot conduce la o dezvoltare neuniformă a imaginii. Pentru diminuarea gradientilor de concentrație în apropierea emulsiei și asigurarea uniformității dezvoltării, un bun remediu practic îl constituie agitarea. Prin agitare se produc însă și modificări ale sensibilității filmului, activității revelatorului, contrastului, densității maxime, calității punctelor de raster la filmele lith etc. În cazul prelucrării manuale în tasă, contrastarea imaginii se accentuează mai mult dacă filmul este pus în contact cu aerul prin scoaterea periodică din revelator*. Efectul agitării și contactului cu aerul este mai evident la prelucrarea lith (fig. 3.39) [100].

2) *Temperatura* la care are loc dezvoltarea influențează procesele de difuzie și în special viteza reacțiilor chimice. În fig. 3.40, pornind de la curbele caracteristice, în funcție de temperatura revelatorului, s-au dedus variațiile densității de voal D_v , intervalul ΔD_v de densități în care are loc modificarea sensibilității sau activității revelatorului precum și

* Procedul nu este recomandat, deoarece se pierde controlul asupra reproducibilității corecte a tonalităților imaginii originale.

ale intervalului de densități ΔD , cu care se modifică numărătorul raportului ce reprezintă contrastul.

În scopul menținerii constante a contrastului, rezultate bune se obțin în practică prin corelarea valo-

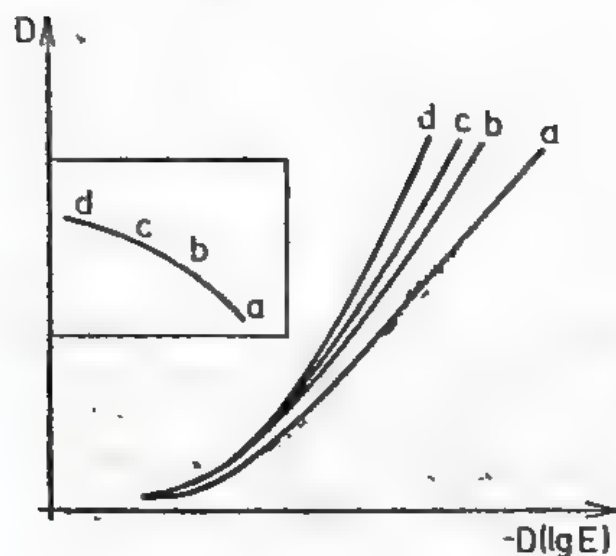


Fig. 3.39. Modificarea contrastului curbei caracteristice în funcție de gradul de agitare la prelucrarea lith: *a* — static; *b* — agitare medie; *c* — agitare energetică; *d* — agitare energetică însoțită de scoaterea filmului din revelator.

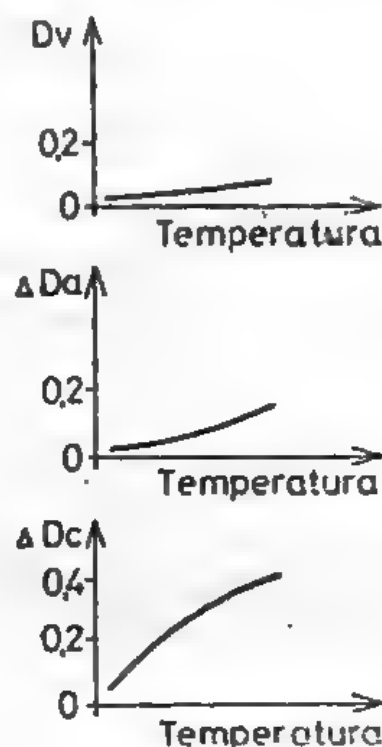


Fig. 3.40. Modificarea densității de voal D_v , diferenței de densitate pentru activitatea revelatorului ΔD_a , diferenței de densitate a numărătorului raportului pentru contrast ΔD_c , în funcție de temperatura revelatorului (prelucrarea cu materiale semiton).

rilor de temperatură cu durata dezvoltării, așa cum reiese din fig. 3.41 [87]. De menționat că în cazul prelucrării filmelor lith cu revelatori lith, păstrarea calității punctelor de raster se poate realiza numai dacă se compensează variația temperaturii cu variația duratei optime de dezvoltare. Diagramele de corelare pen-

tru compensarea variațiilor de temperatură pot fi constituite prin determinarea condițiilor de lucru proprii fiecărui atelier de fotoreproducere.

Influența diferenței de temperatură pentru un anumit revelator și film poate fi exprimată printr-un coeficient de temperatură egal cu raportul dintre durata de dezvoltare necesară pentru a atinge o anumită densitate optică (de exemplu 1,0 uD la prelucrarea lith-raster și 1,8 uD la prelucrarea semiton) la temperatura $t^{\circ}\text{C}$ și durata de dezvoltare necesară la temperatura $t+10^{\circ}\text{C}$ pentru a atinge aceleași densități optice: $\text{coeficient} = \frac{\text{timp dezvoltare } (t^{\circ}\text{C})}{\text{timp dezvoltare } (t+10^{\circ}\text{C})}$.

Pentru un revelator cu metol, acest coeficient poate avea o valoare medie de 1,5, pentru cel cu metol-hidrochinonă, 2,0 și pentru cel cu hidrochinonă, 2,5.

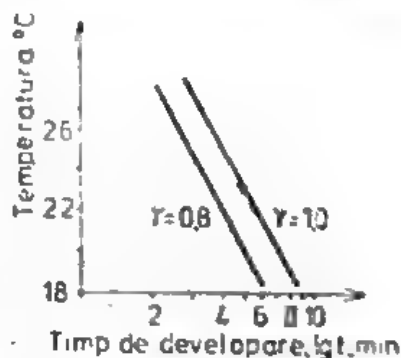


Fig. 3.41. Menținerea constantă a contrastului prin modificarea duratei de dezvoltare în funcție de temperatura revelatorului (prelucrare cu materiale semiton).

* * *

Sistemul prezentat în paragraful 3.3.2 poate fi folosit pentru determinarea principalilor factori de influență în cinetica de dezvoltare. În funcție de natura dificultăților apărute într-un atelier de fotoreproducere, apelându-se la una sau mai multe din încercările sugerate mai sus, se pot face comparații cu situații anterioare sau cu valori considerate optime. Pe această cale se determină precis cauzele unor defecțiuni sau posibilitățile oferite prin înlocuirea unor materiale fototehnice.

În tabelul 3.11 se prezintă o posibilitate de folosire a sistemului de corelare a densității optice cu factorii de influență în prelucrarea filmelor pentru caracterizarea a doi revelatori.

Tabelul 3.11

Caracteristicile deduse experimental pentru un revelator lith și pentru unul semiton prin prelucrarea filmelor, după sistemul propus în paragraful 3.3.2.

Nr. crt.	Denumirea încercării	prelucrare lith	prelucrare semiton
1	Densitatea de voal, D_v	0,03 uD	0,08 uD
2	Densitatea maximă, D_M	4 uD	3,1 uD
3	Perioada de inerție	30 s	6 s
4	Activitatea revelatorului — N.I. 498, 499/1975 C.C.E.S. — conform $D_v + 0,1$	0,60 uD 1,80 uD	0,40 uD 1,90 uD
5	Contrastul	0,85 (cu raster) 9,2 (fără raster)	1,19 —
6	Durata optimă a dezvoltării	1 min 15 s	3 min
7	Latitudinea de dezvoltare	1,5—2,5 min	2,5—6 min
8	Consum specific de revelator	1,6 l/m ²	1,3 l/m ²
9	Modificarea activității prin consumarea revelatorului	0,1 uD	0,06 uD
10	Modificarea contrastului prin consumarea revelatorului	0,11	0,16
11	Stabilitatea în timp	18 ore	44 ore
12	Granularitate	80	20
13	Puterea de rezoluție	120 linii/cm	80 linii/cm
14	Coeficientul de temperatură	2,7	1,6
15	Calitatea punctului de raster, N	8,5	5,0

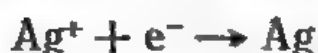
3.4. COMPONENTII REVELATORULUI

Din paragrafele anterioare a reieșit modul de formare a imaginii vizibile prin mecanismul procesului de dezvoltare care este dependent de un complex de procese fizico-chimice. S-a sugerat deja ideea că agenții de dezvoltare nu pot acționa decât în anumite condiții ale mediului de reacție asigurat prin prezența unor componente esențiale în rețeta revelatorului: de

conservare, alcalini, antivoal. În acest paragraf se vor da câteva detalii referitoare la natura chimică a acestora și la mecanismele reacțiilor chimice subordonate mecanismului procesului de dezvoltare. Se va insista în special asupra componentilor principali ai rețelei-agenții de dezvoltare — și supra prelucrării lith, datorită caracterului special al mecanismului de reacție și influenței acestuia asupra procesului de dezvoltare.

3.4.1. AGENȚII DE DEZVOLTARE

Condiția principală a componentului sau agentului de dezvoltare este asigurarea reducerii selective a ionilor de argint prin cedare de electroni :



Proprietățile electrochimice (v. paragraful 3.2.1) și chimice necesare agentului de dezvoltare sunt asigurate de un număr mare de compuși chimici anorganici și în special organici. Numai din clasa agenților de dezvoltare organici, literatura consemnează câteva sute de specii ale căror proprietăți au fost bine determinate. În tabelul 3.12 sunt sistematizați agenții de dezvoltare pe clase de substanțe, prin specificațiile făcute sugerându-se diversitatea mare de compuși ce se pot obține prin substituție [4, 62, 68].

Agenții de dezvoltare anorganici (tabelul 3.12, stînga) cuprind în principal :

— Compuși cu metale la valențe variabile, ce au proprietatea de a părăsi starea de valență inferioară prin eliberare de electroni :



Printre metalele încercate în diverse combinații chimice ca agenți de dezvoltare se numără : fierul, vanadiul, cromul, molibdenul, titanul, cuprul [101].

ANORGANICI

Compuși cu metale la valențe variabile Fe, V, Cr, Mo, Ti, Cu

Insertie

peroxid de hidrogen
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

hidroxilamină
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$

hidrazină
 $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Alți compuși anorganici
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ditionit

Substituție

ORGANICI

polifenoli, substituție în poziția 2 și 3

R = alchili $\text{C}_1\text{--C}_{18}$, alchil-cetone, aril-cetone, hidroxil aminoalchilcetone, halogeni, grupări acide etc.

$-\text{CH}_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $-\text{C}-\text{CH}_3$;
 \parallel
 O

$-\text{OH}$; $-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$; $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$;
 \parallel
 O

$-\text{SO}_3^-$; $-\text{Hlg}$; $-\text{COO}^-$.

R' aminofenoli, aminonaftoli, substituție în poziția 2, 3 și la grupa NH_2

$\text{R} = -\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$; $-\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$;

$-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $-\text{C}_6\text{H}_3\text{OHSO}_3\text{H}$;

$\text{R}' = -\text{SO}_3^-$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NHCH}_3$; $-\text{Hlg}$

diamine, diaminofenoli, poliamine; substituție 2, 3 și la grupa NH_2

$\text{R} = -\text{CH}_2\text{COOH}$; $-\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$;

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_3\text{CH}_3$;

$\text{R}' = -\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CH}_3$; $-\text{NH}_2$;

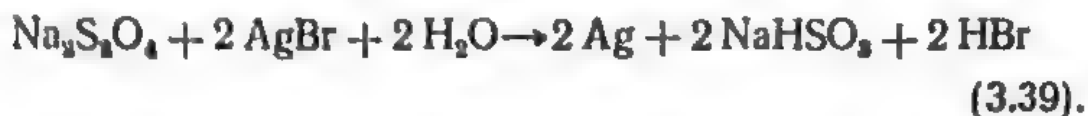
Compuși de substituție a hidrogenului cu radicali organici la agenții anorganici, ex: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{OH}$

Compuși heterociclici, ex: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{NH})$

Alți compuși de dezvoltare

Compuși cu inele aromatice policondensate, cu radicali nitrozo, cian etc.

— Ditionitul de sodiu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{S}_4$, care este un reductor puternic [102] ce se oxidează pînă la bisulfat de sodiu în timpul deacției de dezvoltare :



— Compuși nemetalici de tipul apei oxigenate, hidroxilaminei și hidrazinei, care în mediu bazic sînt reducători buni pentru reacția de dezvoltare :



Agenții de dezvoltare organici cuprind în principal compușii formați prin inserția sau substituția de radicali organici la cei trei compuși nemetalici menționați mai sus precum și alți compuși, așa cum rezultă din tabelul 3.12, dreapta.

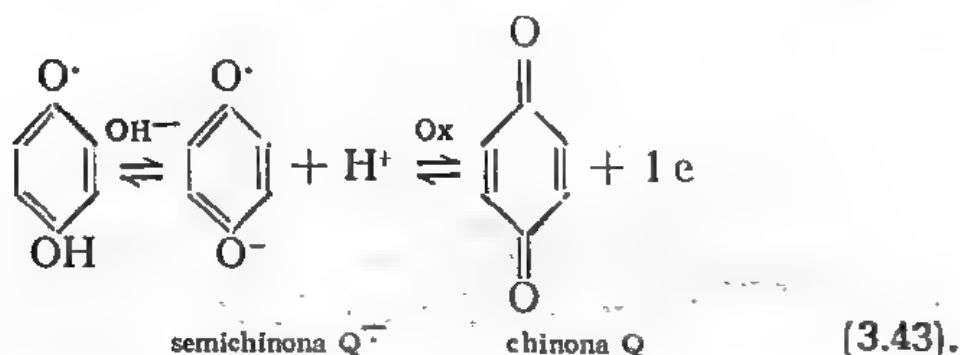
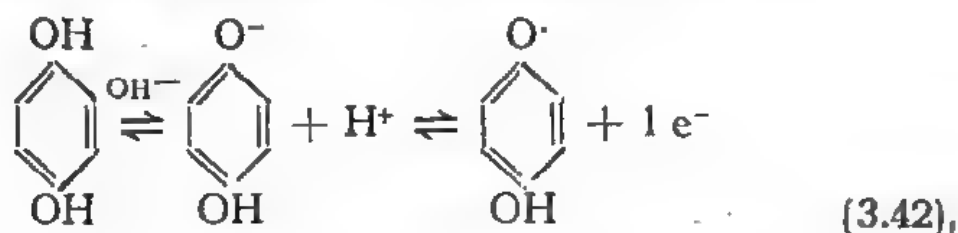
Pentru compușii organici ce provin formal prin inserția unui nucleu aromatic la agenții de dezvoltare anorganici nemetalici, s-au stabilit următoarele relații între structura lor chimică și activitatea de dezvoltare [4, 103].

— Compușii din seria aromatică avînd două grupări hidroxil sau două grupări amino sau cîte o grupare hidroxil și una amino, pentru toate situațiile în poziția para sau orto, pot fi agenți de dezvoltare.

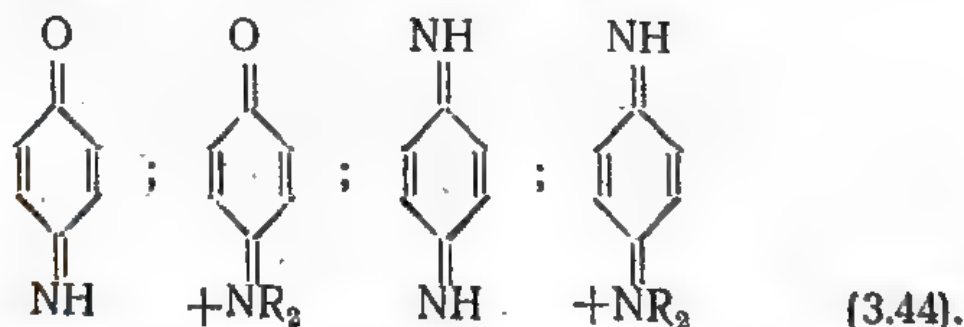
— Substituția cu radicali respingători de electroni (de exemplu acilil) în grupa hidroxil, OH , produce o scădere a activității de dezvoltare, spre deosebire de substituția în grupa amino, NH_2 , care produce o creștere a activității de dezvoltare. Radicalii atrăgători de electroni (aril, carboxil) substituiți la grupa amino scad activitatea la dezvoltare.

— Substituirea cu radicali a unui hidrogen din nucleul de benzoe poate conduce la creșterea (radicali alchil: $-(\text{CH}_2)$ H , halogeni: $-\text{Cl}$), scăderea (radicali acil: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) sau menținerea relativ nemodificată (radicali: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) a activității agentului de dezvoltare.

— Eliberarea unui electron, în cazul celor trei clase de compuși organici menționate (forma simplă sau substituită), este precedată de pierderea unui proton în mediu bazic [104]. Aceasta conduce la formarea unui radical liber semichinonic stabilizat prin rezonanță. Pierderea celui de al doilea electron și formarea unei chinone este catalizată de prezența unui oxidant:



Pentru celelalte două clase de compuși organici, în mod similar se formează produși de oxidare superioară, chinonici:



Datorită compatibilității cu procesele de dezvoltare (asigurarea controlului vitezei reacției redox, selectivitatea în reducerea ionilor de argint, stabilitatea în procesele industriale de dezvoltare), agenții de dezvoltare organici sînt folosiți aproape în exclusivitate, iar printre cei mai răspîndiți în prelucrarea filmelor fototehnice sînt: hidrochinona sau compuși asemănători de substituție, metolul și fenidona.

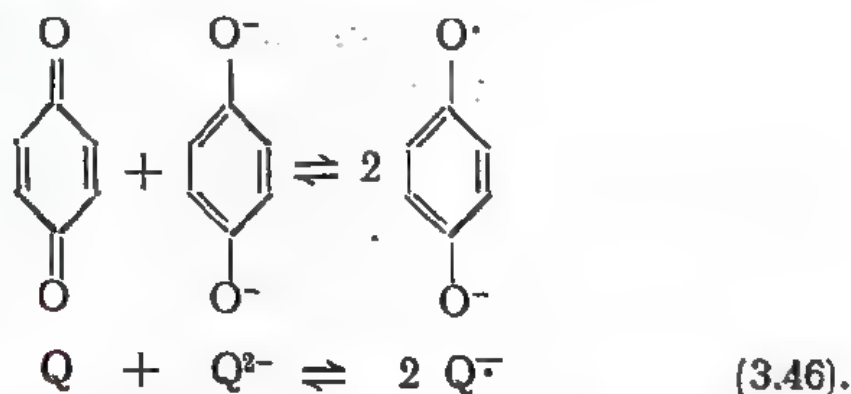
1) **Hidrochinona.** Este o substanță solidă, cristalizată în ace sub forma unor prisme ortorombice de culoare roz sau gri-roz. Se dizolvă ușor în apă în prezența sulfitului sau direct în glicoli, alcool și eter. Metodele de control pentru determinarea proprietăților fizico-chimice și a celor legate de folosirea ca agent de dezvoltare se găsesc în standarde sau norme de produs [105].

În mediu bazic, hidrochinona QH_2 eliberează în trepte doi protoni și doi electroni și ajunge la forma chinonică Q trecînd prin forma de semichinonă Q^\cdot , așa cum a rezultat din reacțiile (3.42) și (3.43).

În mediu acid sau neutru hidrochinona este relativ stabilă, dar în mediu alcalin (pH ridicat) reacționează cu oxigenul formînd chinona și apa oxigenată:



Sistemul redox chinonă — hidrochinonă formează radicalul liber de semichinonă [106].



Prezența radicalului semichinonic Q^\cdot a fost dovedită de diverși autori prin mai multe metode. Constanta K de formare a semichinonei:

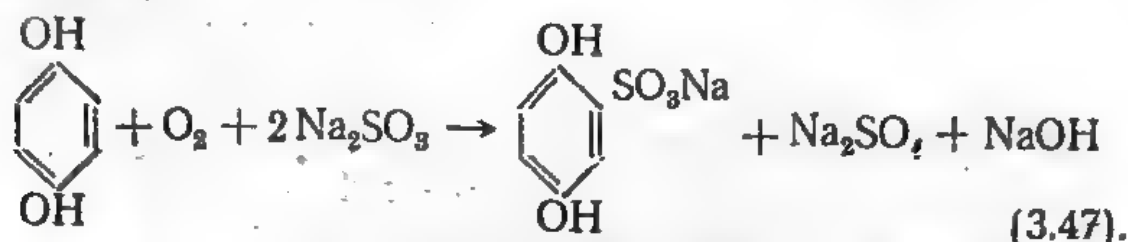
$$k = \frac{[\text{Q}^\cdot]^2}{[\text{Q}^{2-}][\text{Q}]}$$

are valoarea de 4,7 la 22°C [107].

Apoi, în absența unui conservant de tipul sulfitului de sodiu, pot avea loc o serie de reacții cu pro-

ducerea în final a unor compuși polixidroxilici de forma ($C_6H_4O_3$), activi față de reducerea ionilor de argint [108]. Astfel se poate explica și cantitatea mai mare de argint rezultată la dezvoltare și anume 3,1 atomi de argint pentru fiecare moleculă de hidrochinonă [109].

În prezența unei mici cantități de sulfat de sodiu, reacția de oxidare a hidrochinonei decurge după reacția (3.47), excesul de sulfat prevenind chiar formarea chinonei :



Formarea și evoluția concentrației radicalilor hidrochinonei în timpul procesului de dezvoltare au loc astfel :

La revelatorii de tip lith (hidrochinonă și concentrație foarte mică de sulfat), după introducerea filmului în revelator s-a constatat după circa o jumătate de minut formarea și creșterea rapidă a concentrației radicalului semichinonic Q^- (fig. 3.42) [106]. Aceasta atinge maximul la circa un minut după care concentrația scade lent. Interpretarea curbei corespunde bine cu procesul real al dezvoltării lith : perioada de inerție este lipsită de prezența unei concentrații semnificative a radicalului semichinonic ; urmează brusc formarea unui surplus de concentrație în agent activ astfel că reacția de dezvoltare poate continua cu viteză mare. Pentru revelatorii cu un conținut ridicat de sulfat (specific revelatorilor liniari-semiton), s-a decelat același radical semichinonic dar concentrația acestuia crește lent și valoarea maximă este cu un ordin de mărime mai redusă decât la revelatorul lith.

La valori mai înalte ale pH-ului revelatorului lith, are loc și formarea radicalului monosulfonat. Creșterea concentrației acestuia este însă lentă, astfel că abia după 5 minute se formează o concentrație suficientă pentru obținerea unui efect fotografic sensibil (fig. 3.43) [106].

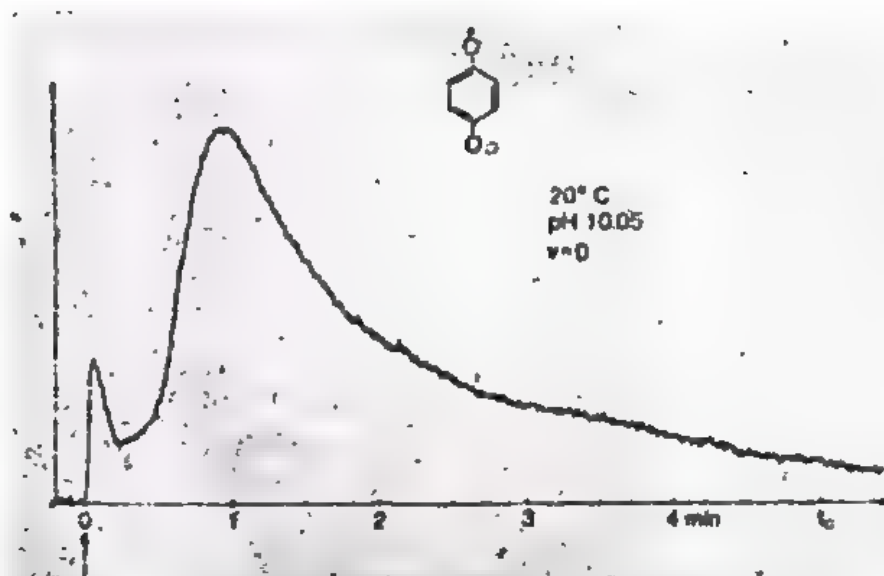


Fig. 3.42. Cinetica radicalului semichinonic $Q^{\bullet-}$ în timpul dezvoltării lith (pH = 10, fără agitare).

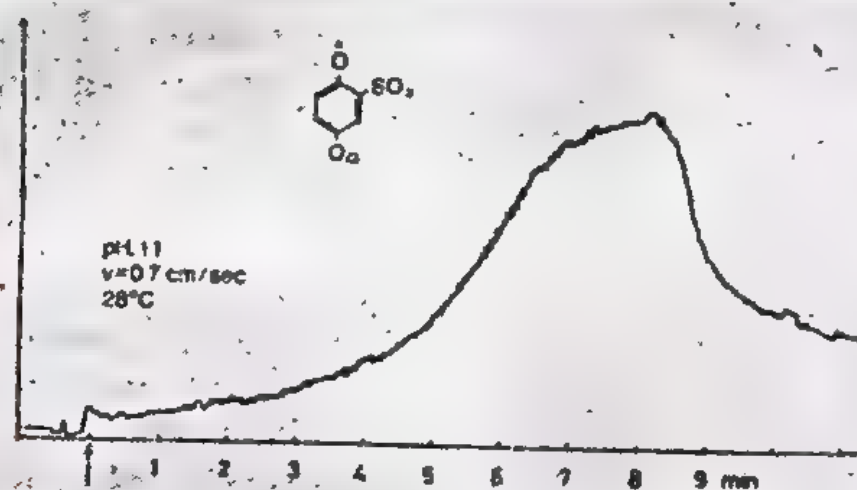


Fig. 3.43. Cinetica radicalului semichinonmonosulfonat în timpul dezvoltării lith (pH = 11, agitare slabă).

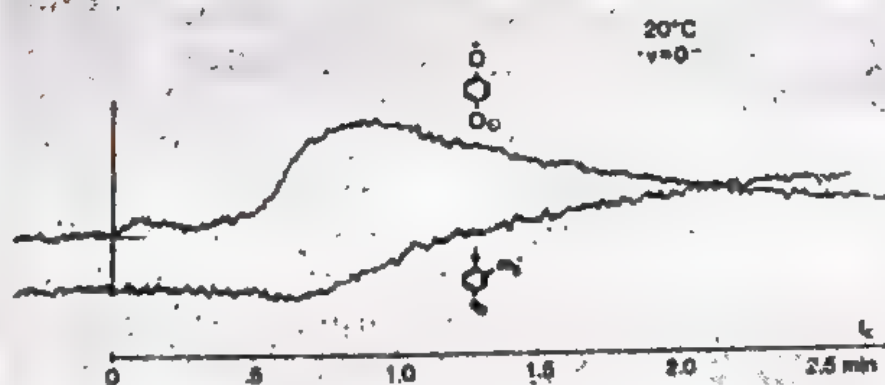


Fig. 3.44. Evoluția concentrației radicalilor semichinonic $Q^{\bullet-}$ și semichinonmonosulfonat în timpul dezvoltării lith (pH = 10,6, fără agitare).

Atingerea unei concentrații semnificative a radicalului monosulfonat în timpul dezvoltării lith are loc după trecerea de valoarea maximă a concentrației radicalului semichinonic (fig. 3.44) [106]. În condițiile

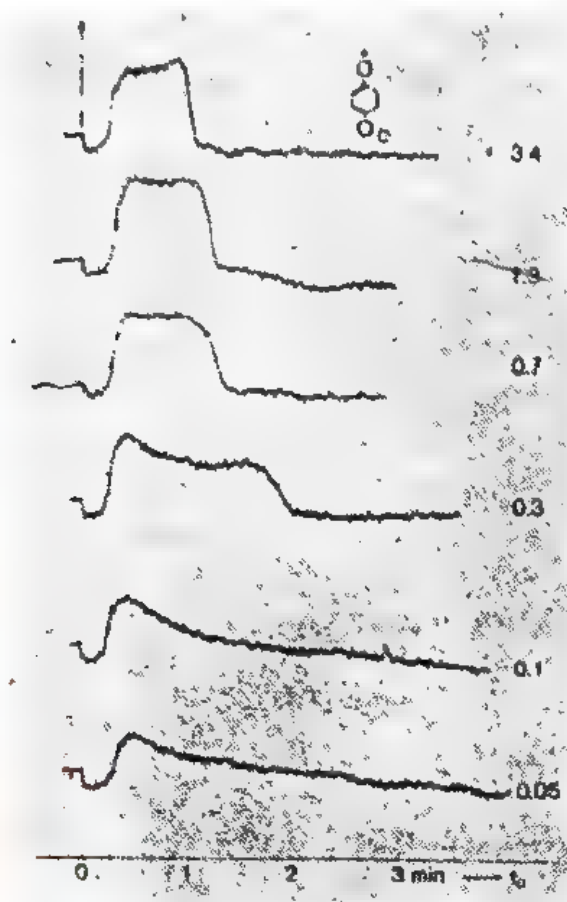


Fig. 3.45. Dependența concentrației radicalului semichinonic Q^{\bullet} de timp și de mărimea agitării în cazul unui revelator lith.

unui revelator lipsit de bisulfid formaldehidă (combinație tipică pentru revelatorul lith) și cu concentrație scăzută de sulfid, cinetica formării radicalului semichinon-monosulfonat este asemănătoare cu aceea a radicalului semichinonic reprezentată în fig. 3.42.

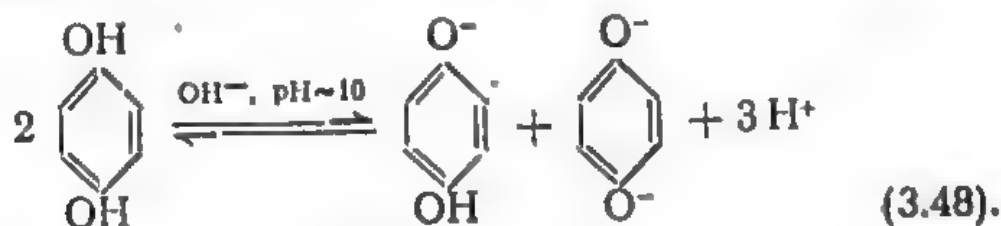
Reînnoirea la interfața film-revelator prin agitare mărește concentrația radicalilor semichinonici și modifică puternic cinetica în timpul dezvoltării. Pentru buna corespondență cu efectele observate în practica producerii lith (perioada de inducție, latitudinea de dezvoltare) se prezintă graficele din fig. 3.45 [106]. Se constată menținerea nemodificată a

perioadei de inducție până la 0,5 minute, indiferent de mărimea agitării (exprimată aici prin viteza revelatorului față de suprafața filmului); păstrarea nemodificată — circa un minut — a palierului concentrației maxime și scăderea bruscă a acesteia, pentru valori ale agitației mai mari de 0,65 cm/s; scăderea valorii maxime și scăderea lentă în timp a concentrației radicalului odată cu micșorarea agitării.

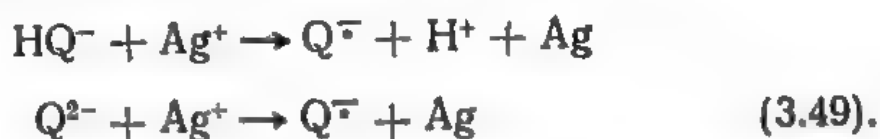
Sintetizând datele proprii și în concordanță cu literatura, Hefter [106] propune următorul mecanism al

reacției de dezvoltare a cristalelor de halogenură de argint în revelatorii cu hidochinonă :

Agentele de reducere sînt monoanionul HQ^- , dianionul Q^{2-} și radicalul semichinonic $Q^{\cdot-}$. Viteza de reducere față de cristal pentru cei trei agenți crește în ordinea 1 : 10 : 100 [110, 111]. La $pH = 10$ hidochinona QH_2 disociază cu formarea anionilor HQ^- și Q^{2-} :



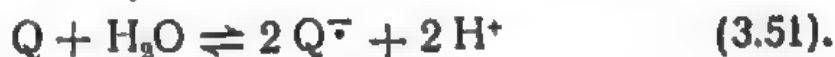
Anionii HQ^- cu reactivitate scăzută și anionul Q^{2-} prezent în concentrație mică încep reducerea ionilor de argint după reacțiile :



Radicalul semichinonic $Q^{\cdot-}$ reduce de asemenea ionii de argint trecînd în chinonă :

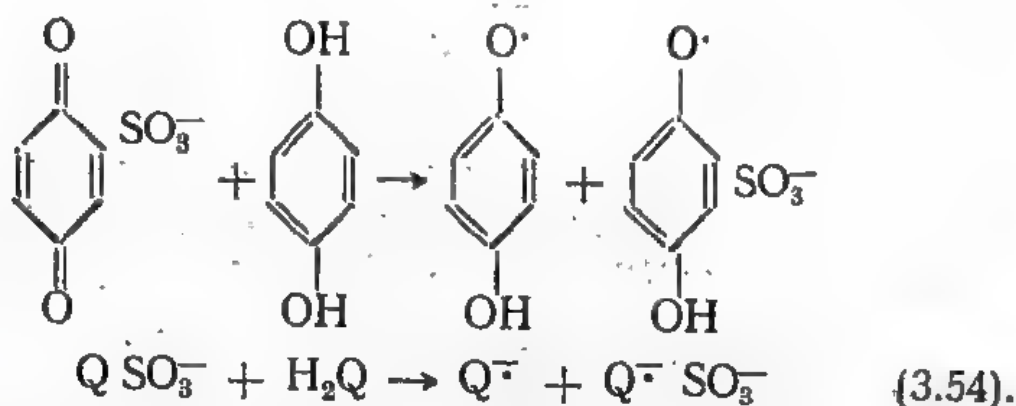
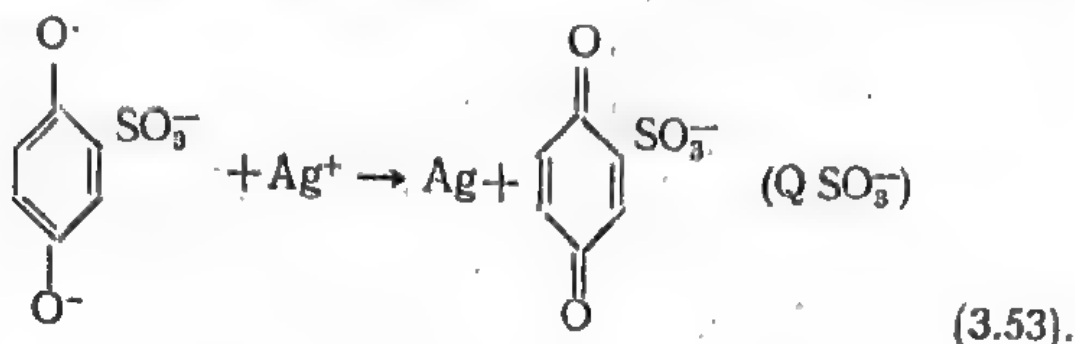


La începutul dezvoltării, concentrația sulfitului la cristalul care se dezvoltă este relativ mare și chinona Q se consumă prin formarea hidrochinonmonosulfonatului. Odată cu mărirea imaginii latente, reacția (3.50) se accelerează și concentrația chinonei Q depășește capacitatea de combinare a sulfitului, astfel că pot avea loc reacțiile autocatalitice :

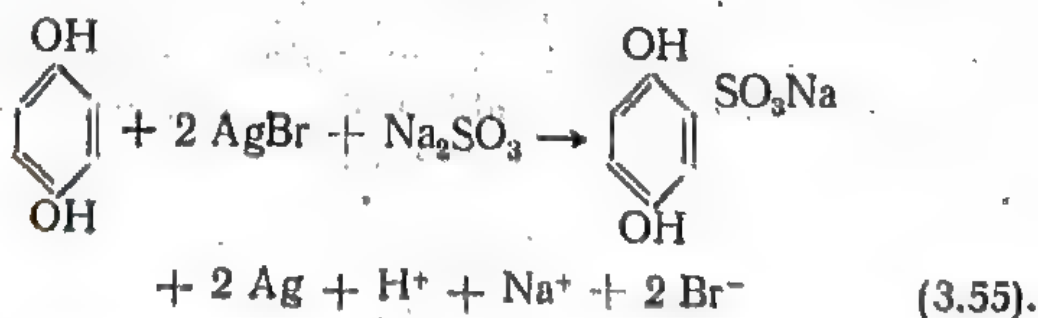


În continuare, reacțiile (3.51) (3.52) se reiau pînă la reducerea cristalului de halogenură. Compusul monosulfonat poate, de asemenea, în anumite condiții, să con-

ducă la reducerea ionilor de argint și la formarea de radicali activi $Q^{\cdot-}$, pentru dezvoltare :



Mecanismul nu prezintă decît o parte din reacțiile posibile la dezvoltarea cu hidrochinonă în prezența sulfitului, felul și numărul acestora fiind dependente de : compoziția revelatorului, condițiile de lucru (temperatură, agitare), gradul de epuizare a revelatorului, caracteristicile imaginii latente. Ca o redare simplificată a reacțiilor ce au loc la dezvoltarea cu hidrochinonă se poate considera și următoarea formă generală [112] :



Utilizarea hidrochinonei în revelatorii destinați prelucrării filmelor fototehnice este generalizată aproape pentru toate tipurile de revelatori. Se folosește ca agent unic de dezvoltare în revelatorii lith și sub

formă de amestec superaditiv împreună cu alt agent de dezvoltare în revelatorii liniari și semiton, așa cum se va arăta mai departe.

Revelatorii lith se folosesc împreună cu filmele de mare contrast tip lith la obținerea imaginilor cu raster sau liniare.

Se caracterizează prin aceea că: au o perioadă mare de inducție datorită agentului de dezvoltare (hidrochinona); au o concentrație extrem de redusă în ioni sulfid, SO_3^{2-} ; conțin o substanță care printr-o reacție de echilibru controlează concentrația scăzută a sulfidului; au mare sensibilitate față de concentrația hidrochinonei, ionilor de brom și pH-ului; prezintă o epuizare locală accentuată la dezvoltare; sunt sensibili la anumiți componenți care influențează mărimea perioadei de inducție. Aceste caracteristici determină mecanismul lith.

Mecanismul dezvoltării lith sau infecțioase a fost explicat în anul 1945 de către Youle [113]. Acesta constă în efectul produs prin difuzia agenților oxidați, foarte reactivi, ai hidrochinonei la cristalele adiacente expuse. Ciclul reacțiilor chimice în apropierea cristalelor de halogenură este: hidrochinona $\text{QH}_2 \longrightarrow$ semichinona $\text{Q}^- \longrightarrow$ chinona Q , iar chinona Q împreună cu o moleculă de hidrochinonă QH_2 conduce la formarea a două semichinone Q^- . Reluarea ciclului face ca pentru un număr scăzut de molecule de hidrochinonă, să se obțină printr-o reacție în lanț un număr mare de agenți de dezvoltare oxidați și activi pentru reacția de reducere. Difuzia acestora spre cristalele învecinate, expuse, produce dezvoltarea infecțioasă, sugerată la nivel macroscopic de îngroșarea treptată a liniilor foarte subțiri negre și micșorarea celor transparente.

O serie de aspecte ale dezvoltării lith au sugerat și un alt mecanism posibil; în perioada de inducție are loc o dezvoltare de tip fizic accelerată treptat de ioni de argint eliberați din cristal. În continuare, radicalii de semichinonă, în concentrație crescută, asigură transportul electronilor de la hidrochinonă la cristal, nefiind nevoie de difuzia individuală și lentă a fie-

cărei molecule pînă în apropierea acestuia (fig. 3.46) [114]. Modul de transport al electronilor justifică viteza explozivă a dezvoltării determinată vizual prin cinematografierea creșterii depozitului de argint, după terminarea perioadei de inducție. Rezultă dependența

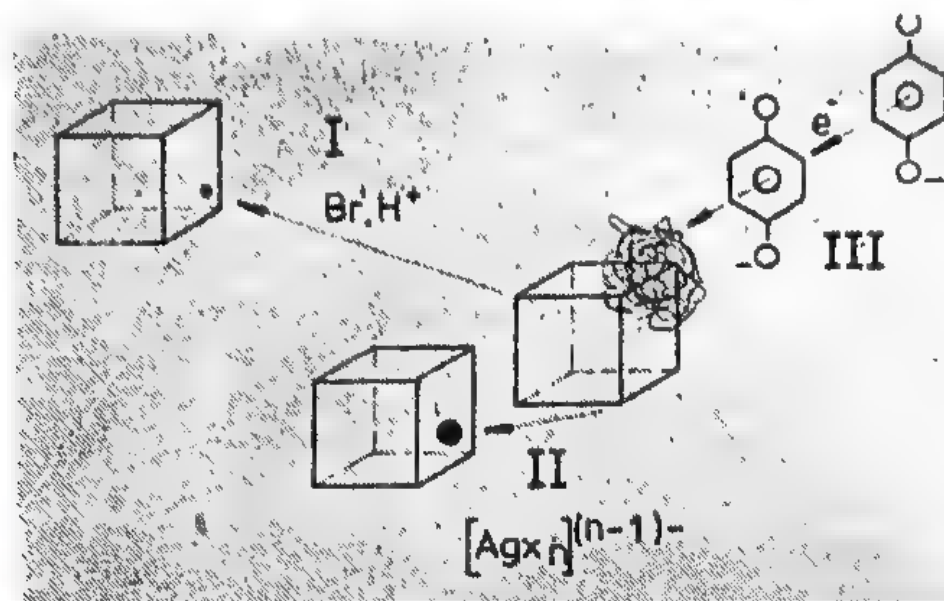


Fig. 3.46. Schema etapelor în dezvoltarea lith. I. Perioada de inducție în care dezvoltarea fizică este împiedicată de ioni de brom și hidrogen. II. Perioada de inducție în care dezvoltarea fizică este accelerată de ioni de argint din soluție. III. Viteza reacției de reducere este accelerată de transportul electronilor prin intermediul radicalilor semichinonei.

și sensibilitatea puternică a caracteristicilor lith — activitatea revelatorului, perioada de inducție, intervalul de dezvoltare — de concentrația agentului de dezvoltare (fig. 3.47) și de valoarea pH-ului (fig. 3.48).

Datorită particularităților sale, prelucrarea tith se caracterizează printr-o sensibilitate deosebită față de modificări aparent minore ale unuia sau altuia din numeroșii parametri, care pot influența efectul lith. Cîteva dintre aceste urmări, ce pot fi observate frecvent în practică, sînt amintite în continuare.

Nivelul înalt al expunerii determină o concentrație mare a numărului de cristale impresionate și a concentrației radicalului semichinonic, astfel că, după o perioadă de inducție relativ scăzută (pînă la 30 secun-

de), se declanșează reacția de reducere autocatalitică cu viteză ridicată [115]. Are loc consumarea hidrochinonei și creșterea concentrației ionilor de brom și de hidrogen eliberați chiar din perioada de inducție. Developarea continuă totuși cu o viteză ridicată datorită caracterului autocatalitic al procesului lith. Față de această situație în practică apar următoarele posibilități:

— Agitarea puternică a revelatorului conduce la accelerarea difuziei în stratul de gelatină. Ioni de brom difuzează în afara stratului, ionii de hidrogen sînt compensați de alcalinitatea revelatorului proaspăt odată cu înlocuirea hidrochinonei consumate. Efectul agitării se observă în special în zonele cu densități optice înalte, în anumite situații obținindu-se diferențe de 0,2-0,4 uD față de developarea statică (v. și fig. 3.39), astfel încît se obține o creștere a contrastului și o micșorare a „domeniului densității de bază” a filmului negativ.

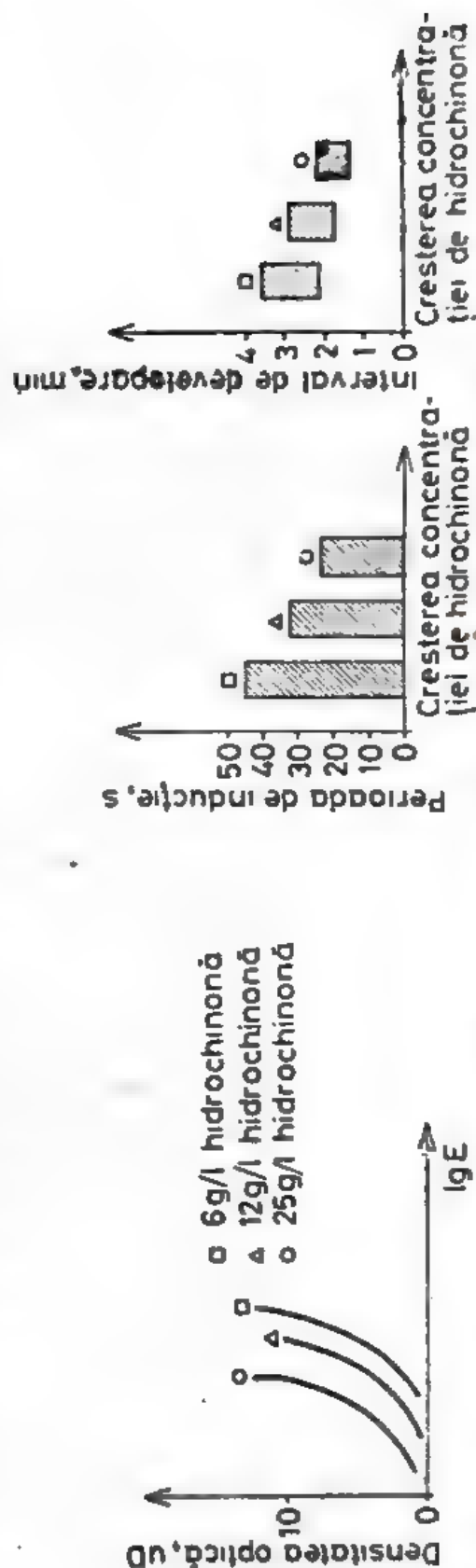


Fig. 3.47. Dependența activității revelatorului, perioadei de inducție și intervalului de developare de concentrația hidrochinonei (6, 12, 25 g/l) într-un revelator lith.

— Prezența lângă zonele supraexpuse a unor zone în care cristalele de halogenură sînt expuse puțin conduce la o subdevelopare a acestora datorită lipsei concentrației suficiente de radicali semichinonici care să permită declanșarea reacției autocatalitice. Aceasta apare datorită numărului mai mic de centri de imagine

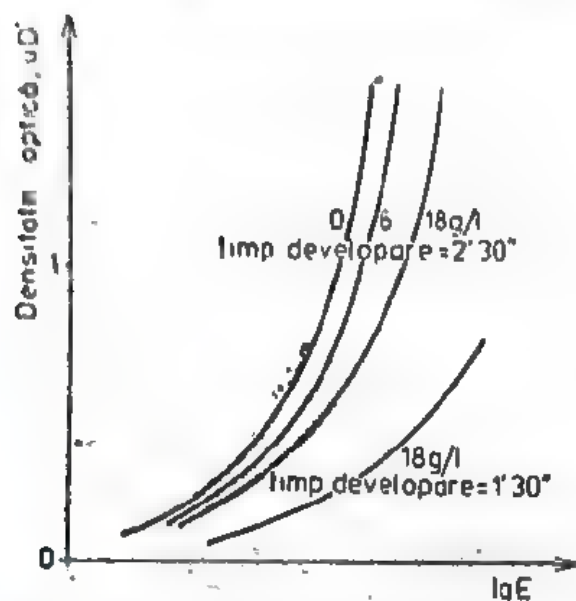


Fig. 3.48. Sensibilitatea dezvoltării lith față de modificarea valorii pH-ului prin adăugarea de bicarbonat de sodiu în revelator.

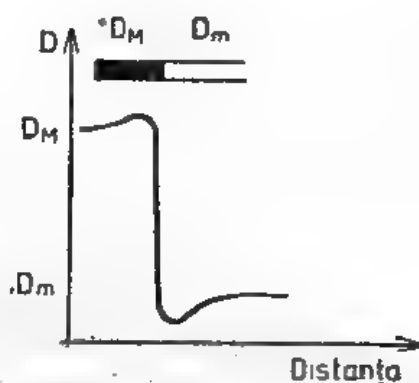


Fig. 3.49. Reprezentarea „efectului de margine” la prelucrarea lith prin depășirea densităților D_M și D_m la frontiera dintre două zone adiacente ale imaginii.

latentă (ceea ce determină prelungirea perioadei de inducție) la care se adaugă efectul cantităților suplimentare de ioni brom și hidrogen difuzate din zona supraexpusă (mărirea barierei de sarcină negativă a cristalei și deplasarea echilibrului reacției (3.48) spre stînga. În același timp, la marginea zonei supraexpuse se observă o supradevelopare explicată prin concentrația mai mare în revelator proaspăt difuzat dinspre zona puțin expusă (fig. 3.49). Depășirea densităților extreme la frontiera dintre două zone expuse diferit s-a denumit efect de margine. Aceasta este eficace pe o distanță de pînă la cîțiva milimetri. În cazul imaginilor cu raster are loc, din aceleași motive, micșorarea pronunțată a mărimii punctelor mici de raster în apropierea

(1—3 mm distanță) unei zone cu densitate optică foarte mare — efect Eberhard.

— La prelucrarea automată a filmului lith poate apărea un efect numit „al direlor de brom”. Apare ca o zonă de dezvoltare insuficientă, alungită pe direcția de înaintare a filmului în urma unor zone de densitate optică foarte ridicată (fig. 3.50). Efectul se dato-

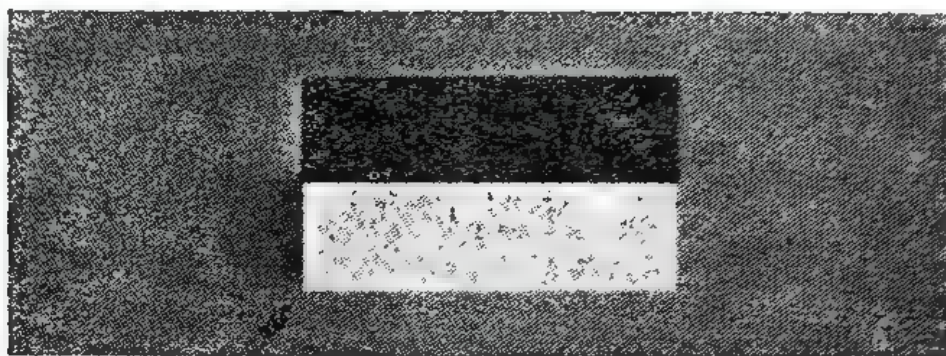


Fig. 3.50. Formarea zonelor subdeveloate în imediata vecinătate a unor porțiuni cu densitate înaltă și a zonelor supradeveloate în urma unor porțiuni cu densitate minimă. Săgeata indică direcția deplasării filmului în mașina de dezvoltare.

rește acumulării produșilor de reacție în zona anterioară a rulourilor de antrenare a filmului în cazul unei recirculări locale necorespunzătoare a revelatorului lith.

— Modificarea contrastului general al imaginii și scăderea calității punctelor mici de raster în perioada de trecere a filmului prin aer între cuvele de revelator și cuva cu fixator ale mașinii de dezvoltare (pentru tipurile de mașini neadaptate prelucrării lith). Zona slab expusă are o concentrație suficientă a radicalului semichinonic, astfel că dezvoltarea autocatalitică se prelungește și în condițiile neimersării filmului în revelator, spre deosebire de zona puternic expusă [117].

— Calitatea punctului de raster este puternic dependentă de durata dezvoltării lith [116] (v. și paragraful 3.3.2.3), ultima parte a dezvoltării caracterizându-se prin: acumularea unei concentrații suficiente a radicalului semichinonic în zonele strict adiacente spațial punctului de raster, astfel că dezvoltarea lith se face preferențial pe anumite direcții sau uniform (fran-

juri pe circumferința punctul de raster, „îmbîcsirea în umbre”, formarea punților de legătură între punctele de raster); formarea unor puncte mici de raster cu densitate optică scăzută datorită dezvoltării unei zone cu

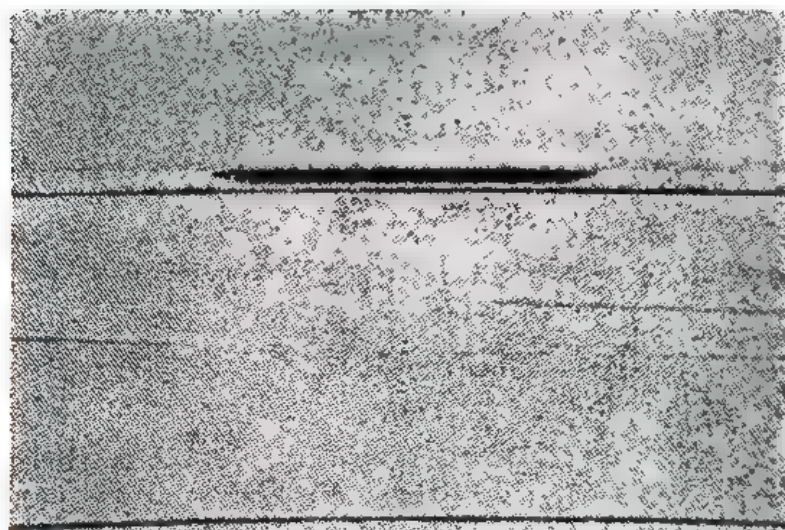
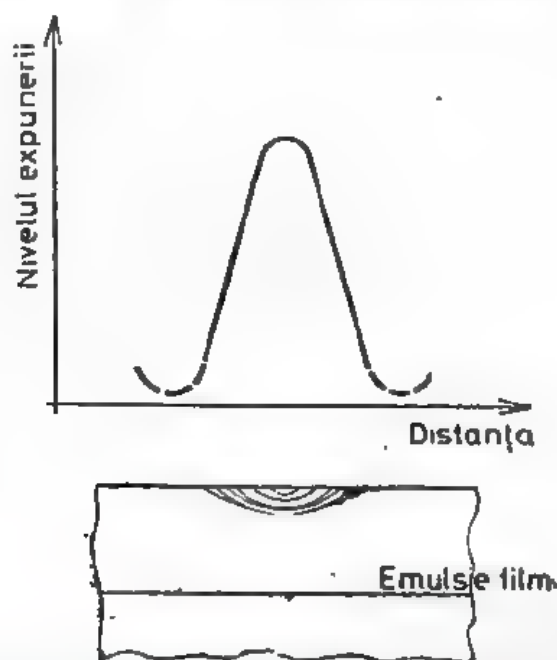


Fig. 3.51. Reprezentarea formării treptate, în timp, a punctului de raster în emulsia filmului lith în funcție de nivelul și distribuția pe o anumită direcție x a expunerii prin raster.

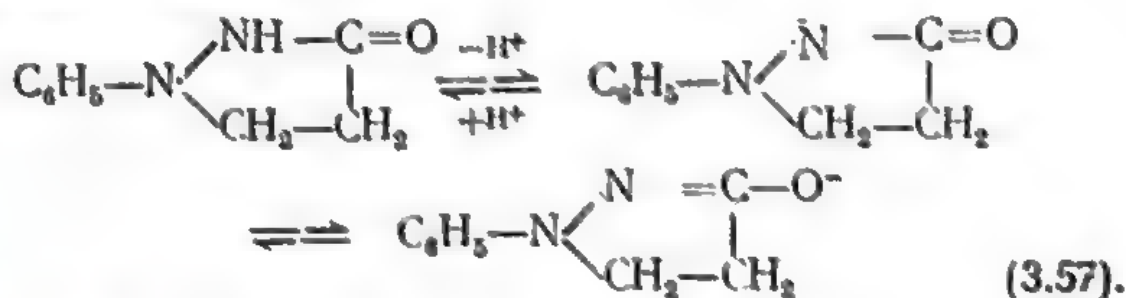
nivel al expunerii insuficient, creării condițiilor unei reacții autocatalitice lith. Reprezentarea din fig. 3.51 [118] sugerează întârzierea înnegririi pe film în funcție de nivelul expunerii modulate prin folia de raster.

2) Fenidona. Face parte din clasa agenților heterociclici, inelul heterociclic conținând doi atomi de azot: 1 fenil 3 pirazolidona



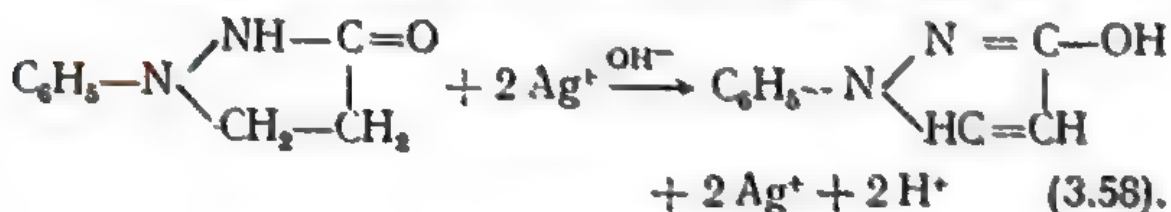
A fost menționată pentru prima dată ca agent de dezvoltare în anul 1940 [119].

În soluții alcaline, 1 fenil 3 pirazolidona ionizează formînd ionul de lactamă într-un sistem de echilibru lactamă-lactimă:



În mediu slab acid este rezistentă la oxidarea cu aer dar în mediu alcalin, în absența stabilizatorilor, reacționează rapid cu oxigenul, formînd produși de oxidare. Printre aceștia, procentul cel mai mare este deținut de hidroxipirazolidona identică cu produsul de oxidare al reacției de dezvoltare.

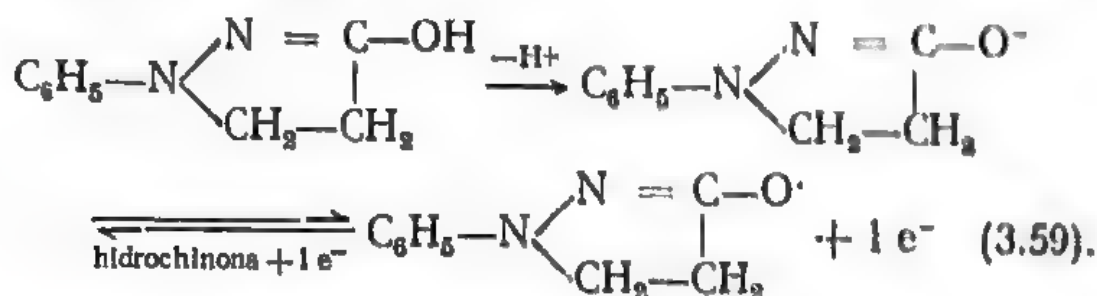
Principala reacție de dezvoltare cu fenidona este:



Fenidona este un agent de dezvoltare cu activitate medie dar este corespunzător pentru amestecurile mixte superaditive v. și paragraful 3.4.1.

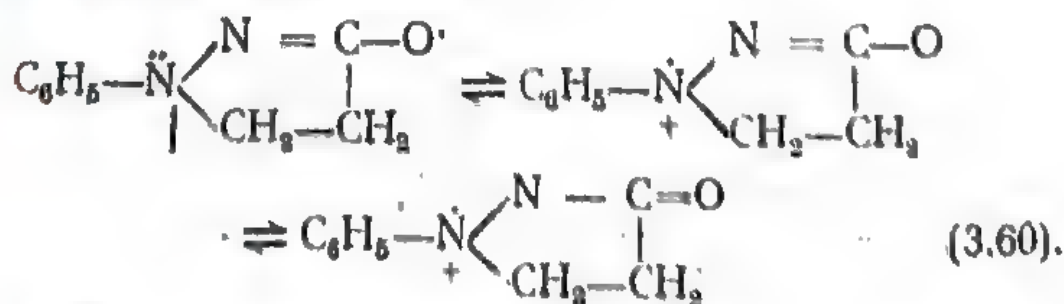
Aceștea conțin de obicei doi agenți de dezvoltare: unul auxiliar, care se adsoarbe ușor la cristalul de halogenură și care servește ca intermediar pentru transmiterea electronilor de la cel de al doilea, agentul principal de dezvoltare. Acesta din urmă este de

obicei hidrochinona, care se adsoarbe mai greu la cristal dar cedează ușor electroni [120]. Superaditivitatea se manifestă prin creșterea vitezei de dezvoltare (variația densității optice în unitatea de timp) în revelatorul ce conține amestecul mixt, peste suma vitezelor de dezvoltare în revelatorii ce conțin separat câte unul dintre componentii amestecului mixt. Starea de intermediar pentru transmiterea unui electron de la hidrochinonă la cristalul de halogenură presupune un sistem de regenerare a fenidonei ionizate după o reacție de tipul [120—123]



Formarea radicalului semichinonic se produce cu eliberarea unui electron ce se transmite cristalului, iar regenerarea ionului de lactamă are loc imediat pe seama unui electron cedat de hidrochinonă. Radicalul semichinonic al fenidonei este suficient de stabil pentru a permite obținerea unei superaditivități înalte în prezența hidrochinonei [120].

Teoria regenerării nu este singura acceptată în mecanismul de superaditivitate dar este cert că formele mezomere ale radicalului semichinonic [122] se adsorb ușor pe cristalul de halogenură care, așa cum s-a arătat, este încărcat negativ :



Se știe că, spre deosebire de aceștia, ionul de hidrochinonă fiind încărcat cu sarcini negative se adsoarbe

foarte greu pe cristalul de halogenură [120]. Dacă printr-un procedeu oarecare s-ar îmbunătăți capacitatea de adsorbție a ionului de hidrochinonă, atunci rolul fenidonei în creșterea vitezei de dezvoltare ar înceta. Într-adevăr, această presupunere s-a verificat experimental: Îmbunătățirea adsorbției hidrochinonei s-a obținut prin introducerea în revelator a unor compuși care micșorează bariera de sarcină negativă și tensiunea superficială la suprafața cristalului sau prin substituția în nucleul aromatic al hidrochinonei a unor grupări cationice (de exemplu de tipul $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, grupări de alchil etc. [62]). În fig. 3.52 este exemplificată creșterea densității optice prin dezvoltare într-un revelator ce conține hidrochinona substituită cu gruparea metil și butil iar în fig. 3.53 este exemplificată creș-

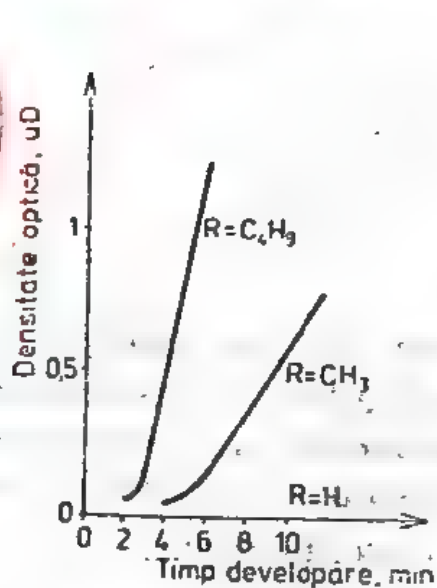


Fig. 3.52. Curbele densitate optică timp de dezvoltare pentru revelatori cu hidrochinonă metil-hidrochinonă și butil-hidrochinonă.

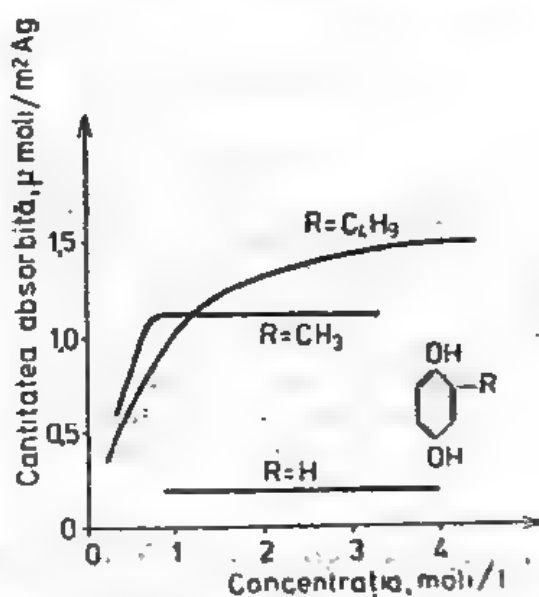


Fig. 3.53. Adsorbția hidrochinonei la argint. Creșterea capacității de adsorbție odată cu lungimea radicalului alchil.

terea cantității de agent de dezvoltare adsorbite în cazul aceluiași substituiți. La cele două figuri este trecută și situația de referință pentru hidrochinona nesubstituită [62].

Influența fenidonei asupra fiecăruia din agenții de dezvoltare considerați mai sus rezultă din fig. 3.54 [120]: creșterea capacității de adsorbție a hidrochinonei substituite diminuează rolul fenidonei, introducerea acesteia nemaiproducând o scădere sensibilă a

timpului de dezvoltare necesar atingerii unei anumite densități optice.

3) Metolul. Face parte din clasa aminofenolilor și este un sulfat al p-metilaminofenolului numit și gelol sau elon.

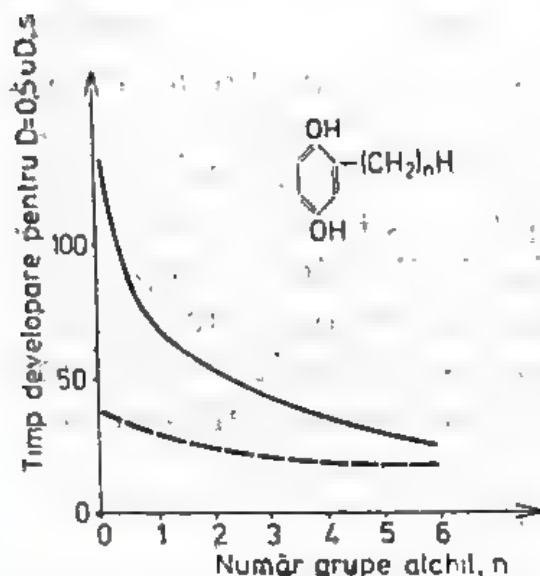
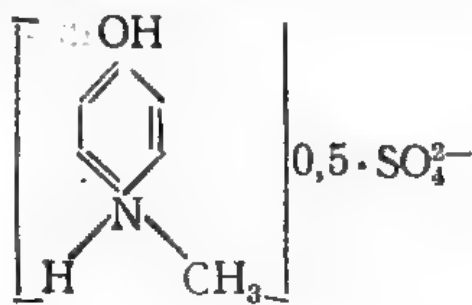


Fig. 3.54. Scăderea efectului superaditiv al fenidonei (exprimat aici prin timpul de dezvoltare necesar atingerii unei anumite densități optice) cu creșterea capacității de adsorbție a hidrochinonei substituite:

— revelator fără fenidonă;
--- revelator cu fenidonă.

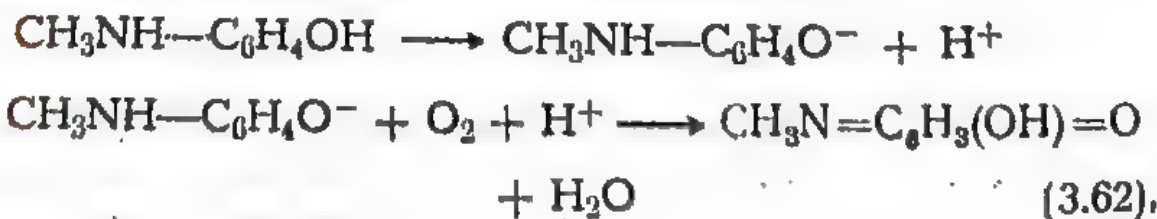


(3.61).

Se prezintă ca o pulbere de culoare alb-roz cristalizată sub formă de ace sau prisme. E solubil în apă și alcool dar se dizolvă mai greu în prezența ionului sulfat.

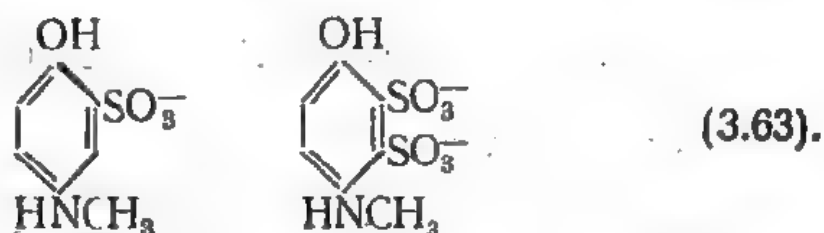
La cald se descompune.

N-metil p-aminofenolul (din care provine metolul sub forma sulfatului) se oxidează ușor în prezența oxigenului din aer formînd o chinonimină [4]:



similară celei din relația (3.44).

O proprietate importantă este prevenirea oxidării în prezența sulfitei prin formarea unui compus mono-sulfonat sau/și disulfonat:



Metolul este un agent slab de dezvoltare, dar este cunoscut pentru amestecul superaditiv pe care îl formează cu hidrochinona. Metolul (asimilat în soluție cu forma metil substituită la azotul p-aminofenolului) nu este totuși cel mai indicat compus al seriei aminofenolilor pentru a forma amestecuri superaditive, așa cum rezultă și din fig. 3.55 [120].

Superaditivitatea pentru amestecul metol-hidrochinonă se explică prin formarea unui complex metochinonă sau prin mecanismul general al superaditivității expus mai sus pentru fenidonă.

Folosirea metolului sau fenidonei în amestec superaditiv cu hidrochinona conduce la modificarea substanțială a mecanismului prezentat pentru reacția de dezvoltare lith. Adsorbția rapidă a radicalilor activi ai fenidonei sau metolului (sau a unui complex activat al celor doi agenți) la suprafața cristallului fac posibilă începerea imediată a reacției de dezvoltare [67, 124]. Ca urmare, perioada de inducție este de ordinul secundelor. Dezvoltarea se produce în continuare progresiv, conform mecanismului de superaditivitate, respectind

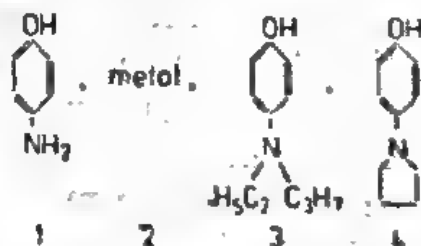
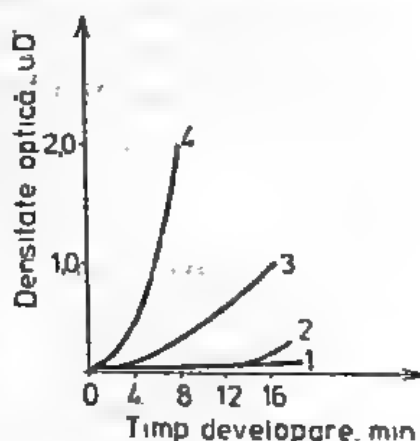


Fig. 3.55. Superaditivitatea aminofenolilor cu hidrochinona.

elementele cunoscut ale curbei caracteristice. Con-
trația metolului sau fenidonei în amestecurile su-
peraditive este dependentă de tipul revelatorului.

3.4.2. COMPONENTII DE CONSERVARE

Rolul principal al componentului de conservare este acela de a preveni autooxidarea agenților de de-
velopare cu oxigenul din aer și de a fixa produșii de
oxidare formați în urma reacției de dezvoltare. Se
previne astfel consumarea prematură a revelatorului și
colorarea soluției cu produșii de oxidare [58, 106]. În
acest scop, se pot folosi acidul ascorbic, acidul tiogli-
colic, cisteina dar răspîndirea cea mai mare o au combi-
națiile cu ioni sulfită [4, 5].

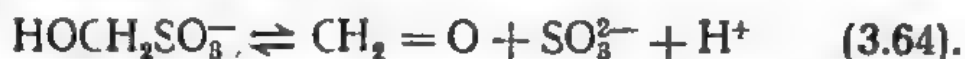
Legarea produșilor de oxidare cu sulfitul constă
în formarea compuşilor monosulfonați și disulfonați ai
semichinonelor sau chinonelor, așa cum a rezultat în
paragraful precedent.

Efectul sulfitului asupra dezvoltării este diferit în
funcție de natura chimică a agentului de dezvoltare :

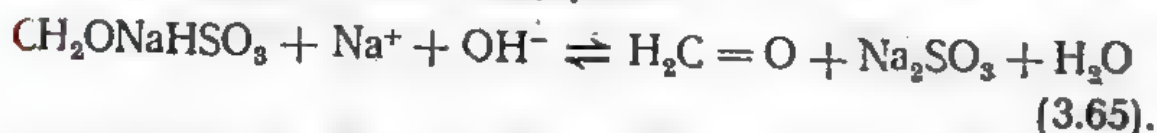
1. Produșii de oxidare măresc activitatea revela-
torului și contrastul, iar prezența sulfitului le micșo-
rează, în cazul revelatorilor cu hidrochinonă, pirogalo-
l (fig. 3.56) [25]. Creșterea activității în absența sulfitu-
lui este pusă pe seama adsorbției mai ușoare la cristal
a compusului oxidat monovalent decît a agentului de
dezvoltare bivalent, cît și a posibilității de continuare
a reacțiilor chimice cu formare de noi radicali activi,
pornind de la compusul oxidat. În cazul prezenței sul-
fitului, compuşii de oxidare legați de sulfite sînt sufici-
ent de stabili, astfel că participarea lor în continuare
la reacții este incertă [107]. Trebuie remarcat de ase-
menea că lipsa sulfitului în revelatorii cu hidrochinonă
poate conduce la tanarea stratului de emulsie, datorită
produșilor de oxidare polimerizați [5].

Pentru preîntîmpinarea acestor neajunsuri, reve-
latorii cu hidrochinonă — de tip lith — nu pot fi lip-
siți total de ioni sulfite. Rezolvarea s-a obținut prin
menținerea în revelator a unei concentrații constante,

scăzute sub 5% sulfite, astfel: formaldehida introdusă în revelator formează cu sulfitul un compus, care eliberează ioni pe măsura consumării acestora conform reacției de echilibru [114]:



Pentru obținerea în revelator a combinației formaldehidă sulfite, rețeta acestuia poate conține: sulfite de sodiu sau potasiu, bisulfite de sodiu sau potasiu, metabisulfite de sodiu sau potasiu și paraformaldehidă. Combinația realizată direct în revelator are dezavantajul că este instabilă, eliberează o concentrație prea ridicată de sulfite și distruge prematur calitatea revelatorului lith [79]. Revelatorii comercializați conțin de obicei o combinație preparată separat, bisulfite formaldehidă, BSF, care menține un timp mai îndelungat echilibrul dorit în timpul dezvoltării:



Combinația BSF se descompune numai în mediu alcalin astfel că, în revelatorii comercializați, solizi sau lichizi, poate fi adăugată (până la 100 g/l revelator) alături de hidrochinonă în partea A.

Prezența combinației BSF scade activitatea revelatorului și pentru concentrații mai mari de 70 g/l se obține o mărire a perioadei de inducție. Calitatea punctelor de raster este puternic influențată de raportul dintre concentrațiile compusului BSF și hidrochinonei, BSF/Hch: o valoare mică a acestuia are ca efect obținerea pe film a unor puncte de raster cu punți de le-

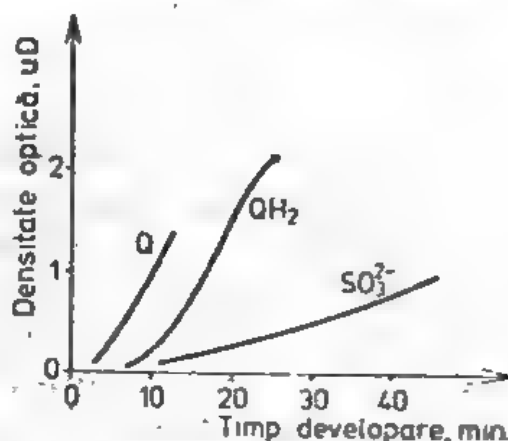


Fig. 3.56. Efectul produșilor de oxidare, Q și prezenței sulfitei, SO_3^{2-} asupra unui revelator ce conține hidrochinonă QH_2 : modificarea densității și perioadei de inducție.

gătură și margini neclare, zimțate ; creșterea treptată a raportului în jurul valorii 4 conduce la obținerea unor puncte precis conturate [79]. Odată cu creșterea valorii raportului, are loc extinderea perioadei de inducție și a intervalului de dezvoltare, odată cu deplasarea acestuia din urmă spre valori mai mari ale duratei optime de dezvoltare.

2. Un efect contrar al produșilor de oxidare și al prezenței sulfitului asupra dezvoltării are loc la revelatorii cu p-aminofenol, metol.

Sulfitul prezintă o acțiune solvatantă asupra halogenurii de argint. Așa cum s-a arătat, solubilizarea afectează suprafața cristalului de halogenură, aceasta avînd urmări asupra creșterii aportului dezvoltării fizice și reducerii granularității :

— Prin solubilizarea halogenurii, centri de imagine latentă superficiali sînt mai accesibili pentru agentul de dezvoltare. În același timp, datorită trecerii ionilor de argint în soluție și izolării depozitului de argint apare și dezvoltarea de tip fizic. Prin solubilizare devin totodată accesibili și unii centri de imagine latentă subsuperficiali sau interni [4].

— Schimbările în viteza relativă de dezvoltare fizică, în concentrația sulfitului și a agentului de dezvoltare conduc la modificări în caracteristicile imaginii, printre care reducerea granularității. Pentru un revelator metol-sulfit s-a constatat accentuarea acestui efect cu creșterea concentrației în sulfit.

Cantitatea de sulfit în rețetele de preparare este de ordinul zecilor de grame pentru revelatorii semitonliniari și de ordinul gramelor (provenită total sau parțial prin reacția de echilibru a combinației bisulfit formaldehidice) pentru revelatorii lith.

3.4.3. COMPONENTII ALCALINI

Au în principal rolul de a conferi revelatorilor alcalinitatea necesară ionizării agenților organici de dezvoltare. Dintre componenții alcalini pot fi amintiți :

carbonatul de sodiu sau/și carbonatul de potasiu, hidroxidul de sodiu sau potasiu precum și compușii organici cu reacție puternic alcalină de tipul etanolaminelor.

Componentul cel mai des folosit este carbonatul:



Cantitatea de carbonat adăugată revelatorului este de ordinul zecilor de grame/l, valoarea acesteia crescând în ordinea revelator semiton, liniar, lith. În mediu alcalin, $\text{pH} > 6$ pentru metol și $\text{pH} > 9$ pentru hidrochinonă, are loc eliberarea de protoni și de electroni conform reacțiilor prezentate mai înainte. Rezultă că odată cu creșterea pH-ului, potențialul redox al agentului de dezvoltare devine mai electronegativ, dezvoltarea fiind mai energetică.

De asemenea, odată cu reducerea ionilor de argint și eliberarea ionilor de hidrogen sub forma acidului bromhidric, componenții alcalini trebuie să mențină constant pH-ul revelatorului. Capacitatea de menținere constantă a pH-ului este o caracteristică importantă pentru constanța prelucrării emulsiilor fotosensibile. Aceasta se asigură printr-o concentrație corespunzătoare sau prin cupluri tampon carbonat-bicarbonat sau borax, fosfat di și trisodic.

În fig. 3.57 [4], este exemplificată, pentru cîțiva agenți de dezvoltare, importanța celor mai mici modificări ale pH-ului asupra densității optice. Așa cum s-a mai arătat, menținerea constantă a pH-ului revelatorului în emulsie este dificilă, în special pentru zonele supraexpuse, unde concentrația produsilor de

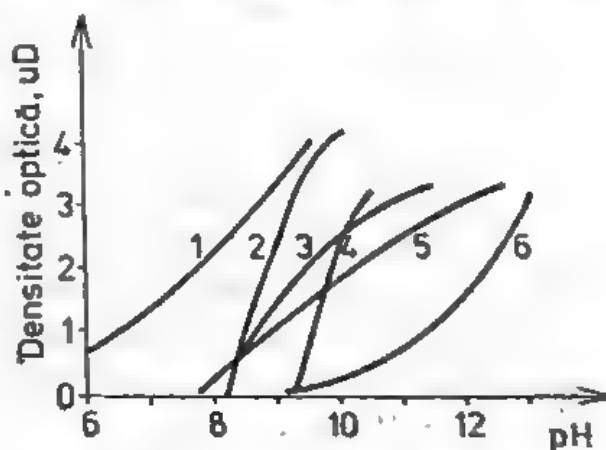


Fig. 3.57. Influența pH-ului asupra densității optice la prelucrarea unei emulsii fotosensibile în relevatori cu diverși agenți de dezvoltare:

1 — 0,1 M metol; 2 — 0,1 M pirogalol; 3 — 0,033 M p-aminofenol; 4 — 0,1 M hidrochinonă; 5 — 0,1 M p-hidroxifenilglicină; 6 — 0,05 M p-fenilendiamină.

reacție este mare. Capacitatea tampon depinde și de calitatea revelatorului și poate fi determinată prin numărul de echivalenți acid care produce o scădere a pH-ului cu o unitate.

3.4.4. COMPONENTII ANTIVOAL

Voalul format pe film apare ca o înnegrire relativ uniformă a întregii suprafețe a emulsiei fotosensibile. Acesta se formează în timpul reacției de dezvoltare printr-un mecanism de reducere asemănător cu cel al imaginii latente, deosebirea constând în aceea că nucleul de argint care inițiază reacția nu este creat în urma expunerii la lumină.

Voalul provine din nucleele stabile de argint formate în urma maturației chimice la prepararea emulsiei și în timpul depozitării filmelor pe de o parte și din centrii de sensibilitate la care s-au format nuclee de argint cu probabilitate scăzută de dezvoltare pe de altă parte.

În primul caz, mărimea nucleelor de argint este comparabilă cu aceea a centrilor de dezvoltare, astfel că în timpul dezvoltării vor deveni vizibile întocmai ca imaginea latentă creată prin expunerea la lumină. În această situație, formarea voalului se datorește în întregime emulsiei și de aceea se numește voalul chimic al emulsiei.

În al doilea caz, probabilitatea de formare a depozitului de argint prin dezvoltare este mică, dar crește odată cu prelungirea timpului de dezvoltare sau cu creșterea activității revelatorului (natura chimică, potențialul redox, temperatura). Formarea voalului în această situație se datorește în special revelatorului și se numește voal de dezvoltare.

Alte cauze, în afara expunerii la lumină, care pot conduce la formarea voalului (radioactivitate, descărcări electrice, tensionări mecanice ale emulsiei etc.) se pot încadra în una din cele două posibilități de proveniență a voalului.

Componentii antivoal adăugați în revelator au rolul de a împiedica formarea voalului de dezvoltare. Aceștia asigură într-un fel sau altul micșorarea generală a sensibilității cristalului la dezvoltare. În același timp, agenții antivoal scad viteza de dezvoltare, deplasează punctul de inerție spre valori mai mari ale expunerii dar, în anumite situații, păstrează constant contrastul.

Dintre substanțele anorganice folosite în acest scop, fac parte sărurile unor metale (Hg, Cd, Zn, Mg, Na, K). Cea mai răspândită este bromura (1) de potasiu sau de sodiu (N.I. 495/1975 C.I.P.). Dintre compușii organici (2) fac parte multe clase de substanțe caracterizate în general prin proprietăți slab acide și amfotere [59]. Mai cunoscuți sînt benzotriazolul, nitrobenzimidazolul, metiloxitriazoindolizina, fenilmercaptotetrazolul. Cantitățile adăugate revelatorului sînt de ordinul gramelor sau fracțiunilor de gram.

1) Modul prin care bromura de potasiu acționează asupra scăderii voalului nu este bine elucidat. Totuși, se presupune că mărirea concentrației ionilor de brom deplasează spre stînga echilibrul de solubilizare a halogenurii de argint:



Prezența bromurii de potasiu micșorează capacitatea cunoscută a sulfitei de solubilizator al cristalelor de halogenură de argint (fig. 3.58) [4, 126]. Micșorarea concentrației ionilor liberi de argint are ca efect scăderea potențialului redox Ag/Ag^+ și micșorarea vitezei reacției de reducere a dezvoltării chimice cît și a dezvoltării fizice (depozitul de argint format prin reducerea ionilor de argint din soluție). De asemenea, ionul de brom are afinitate față de cristal, astfel că prezența sa la suprafața acestuia împiedică și mai mult adsorbția agenților de dezvoltare ionizați negativ.

2) Agenții organici de antivoal, AH, datorită caracterului lor slab acid se pot disocia în mediu bazic, echilibrul deplasîndu-se spre dreapta:



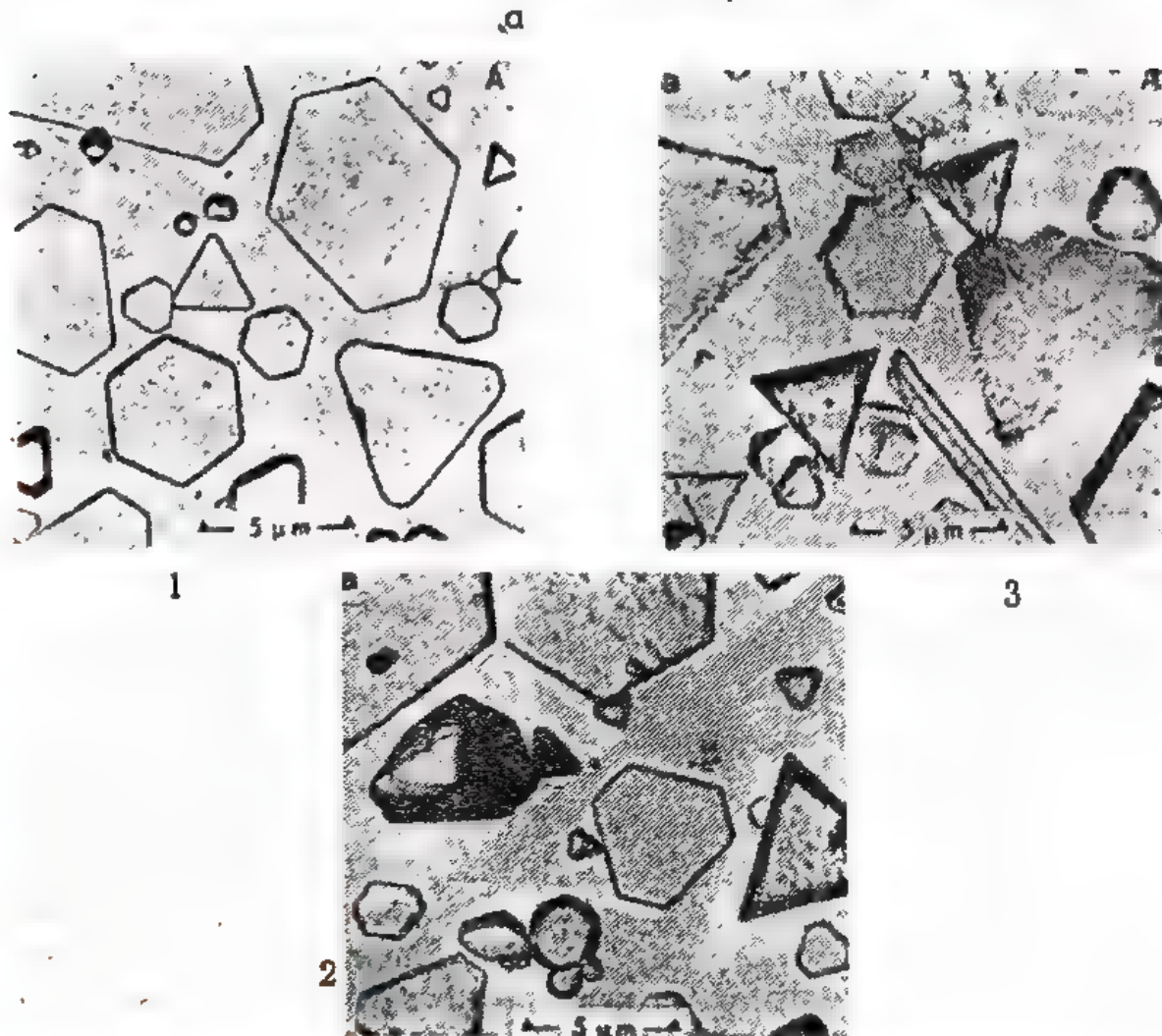
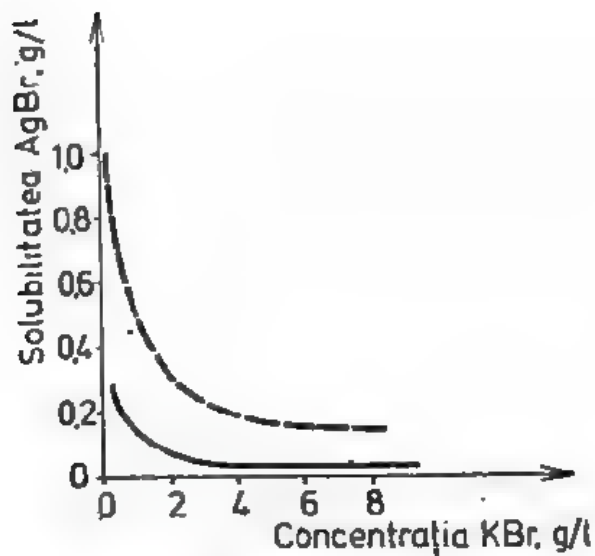


Fig. 3.58. Dependența solubilității cristalelor de halogenură de argint de concentrația sulfitului și bromurii de potasiu:

sus — scăderea solubilității cu creșterea concentrației bromurii de potasiu în prezența a 20 g/l sulfit de sodiu — și 60 g/l sulfit de sodiu - - - ; jos — vizualizarea efectului de solubilizare prin micșorarea cristalelor la prelucrarea într-un revelator liniar cu (2) și fără (3) bromură de potasiu față de cristalele martor (1) ale unei emulsii fotosensibile.

Anionul agentului de dezvoltare formează cu ionii de argint compuși, AgA , adsorbiți la suprafața cristalului:



Compușii AgA sînt săruri foarte puțin solubile care pot adsorbi alți anioni ai agentului antivoal. Dacă sarea formată este mai puțin solubilă decît halogenura de argint, viteza reacției de dezvoltare scade și compusul organic AH este un agent antivoal. Scăderea reacției se accentuează odată cu scăderea solubilității sării de argint, AgA , formate și cu concentrația agentului antivoal. Solubilitatea acestor săruri este dependentă în principal de natura chimică și pH-ul soluției. Spre exemplu, s-a determinat că pentru benzotriazol la 25°C, solubilitatea sării față de halogenura de argint este de

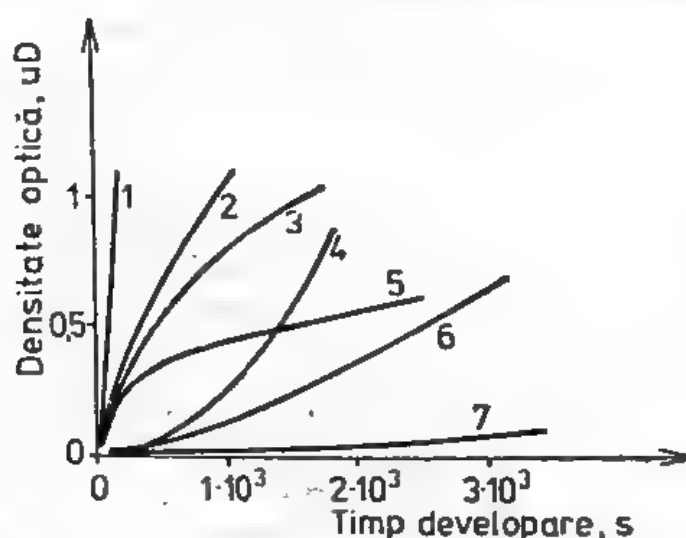


Fig. 3.59. Diferențierea capacității de acționare ca agent antivoal pentru substanțele:

- 1 — 5 metil 7 hidroxi 1, 3, 4 triazolindolizină;
- 2 — benzimidazol; 3 — 2 metilbenzimidazol;
- 4 — acid bromhidric; 5 — 5 nitrobenzimidazol;
- 6 — benzotriazol; 7 — fenilmercaptotetrazol;

5 ori mai mică la $pH = 10,6$ și de 10 ori mai mare la $pH = 4,6$ [59]. Conform mecanismului prezentat înseamnă că în mediu acid, benzotriazolul nu este un agent antivoal. În fig. 3.59 [59] se prezintă efectul compuşilor antivoal asupra densității optice (înnegrirea datorită argintului format într-o suspensie conținând

halogenură de argint, revelator, agent antivoal) determinată cu un colorimetru. Se constată că, pentru substanțele considerate, fenilmercaptotetrazolul este agentul antivoal cel mai puternic dar, din încercări directe la prelucrarea filmelor a rezultat că în anumite condiții benzotriazolul este mai selectiv, acționând mai puternic asupra densității de voal și mai slab asupra activității și contrastului revelatorului.

3.4.5. ALȚI COMPONENTI

În afara componentilor strict necesari — prezenți în paragrafele anterioare — revelatorii mai pot conține: acceleratori ai dezvoltării, solubilizatori ai agentului de dezvoltare, substanțe de prevenire a depunerilor de calcar etc.

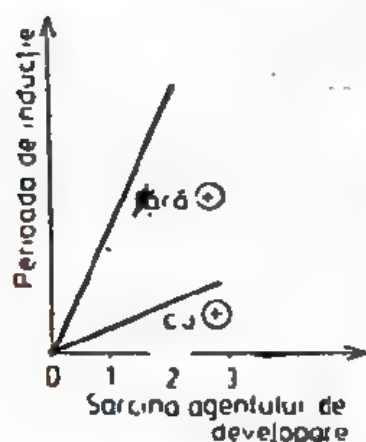


Fig. 3.60. Creșterea perioadei de inducție a dezvoltării cu creșterea sarcinii negative a agentului de dezvoltare și scăderea efectului în prezența compușilor cationici (încărcări pozitive). Reprezentare calitativă.

Acceleratori ai dezvoltării. Așa cum s-a mai arătat, îmbunătățirea adsorbției agentului de dezvoltare conduce la activarea dezvoltării. Aceasta se realizează, în principal, prin adăugarea unor compuși cationici care micșorează bariera de sarcină negativă a cristalului, permițând accesul agentului de dezvoltare ionizat negativ. Influența acestora este esențială la începutul dezvoltării și se caracterizează prin micșorarea perioadei de inducție (fig. 3.60) [120].

Pentru a acționa ca accelerator într-un revelator cu agent de dezvoltare ionizat negativ, de tipul

hidrochinonei, structura chimică a acestuia trebuie să permită micșorarea tensiunii superficiale (fig. 3.61), și îndepărtarea colorantului preadsorbit la suprafața cristalului [120].

Ca agenți de accelerare s-au încercat oțiva zeci de compuși: coloranți cationici de tipul pinacriptolului, fenosafraninei; săruri cuaternare ca bromura de laurilpiridină, săruri cuaternare cu fosfor; alchil amine, amine heterociclice; furfurilamină (4 g/l); hidrazina pentru revelatorii cu grupe OH etc. [4, 120].

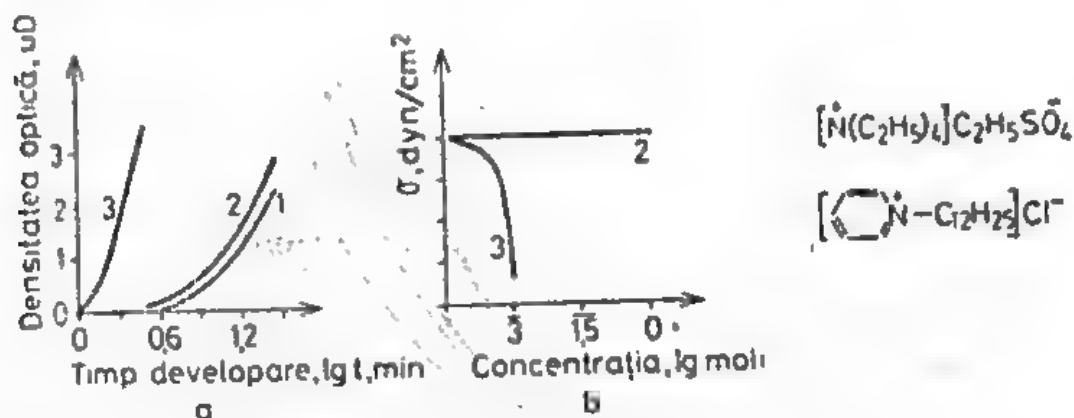


Fig. 3.61. Corespondența între activarea dezvoltării (a) și tensiunea superficială (b) în funcție de structura chimică a compusului de accelerare introdus într-un revelator cu hidrochinonă:

1 — revelatorul cu hidrochinonă 2 și 3 cu adaus de



În afara dependenței de structura lor chimică acțiunea acceleratorilor dezvoltării mai este influențată: de compoziția chimică și pH-ul revelatorului, de proprietățile atrăgătoare sau respingătoare față de aceștia a gelatinei din jurul cristalelor, de cantitatea în care sînt adăugați.

O altă posibilitate de accelerare a dezvoltării s-a obținut prin completarea adausului de săruri cuaternare cu tiouree, un solubilizator al halogenurii de argint. În acest caz, accelerarea se obține pe seama creșterii ponderii dezvoltării fizice.

O categorie aparte o reprezintă polietilen oxizii, PEO, compuși de policondensare a glicolilor cu 2, 3 atomi de carbon în moleculă. Formula generală a polietilen oxizilor este $H-(CH_2-CH_2O)_n-H$, dar există modificări în funcție de radicalii din macromoleculă; masa moleculară este de ordinul sutelor sau chiar

miilor [107]. Sînt menționați de un mare număr de lucrări experimentale pentru :

— Acțiunea de accelerare a dezvoltării. Aceasta se manifestă puternic în prezența : sulfitului, revelatorilor cu activitate scăzută (datorită pH-ului scăzut, cantității limitate de metol) [60, 127], emulsilor cu lo-

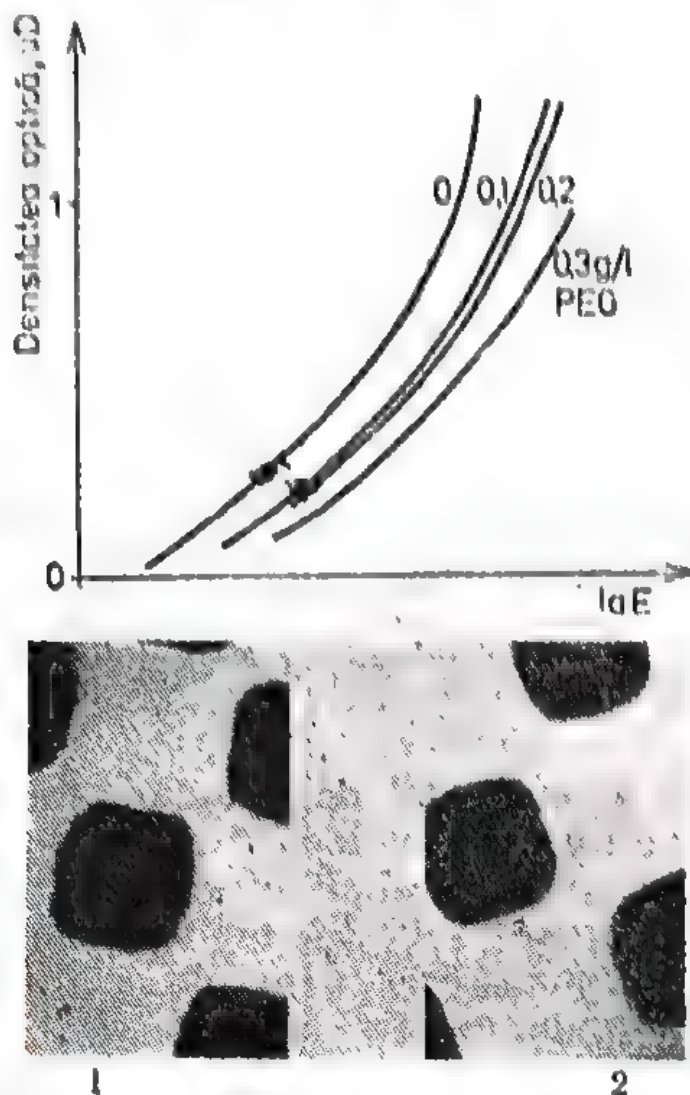


Fig. 3.62. Influența adausului de polietilen alicol, PEG, asupra caracteristicilor revelatorului lith. Deplasarea curbei caracteristice (a) și microfotografii (b) (ordin de mărire 250) privind calitatea punctelor de raster înainte (1) și după (2) adăugarea a 0,2 g PEG/l revelator rp 8.

dură de argint precum și la dezvoltarea fizică [112].

— Calitatea conferită prelucrării lith. Un adaus de ordinul zecimilor de gram mărește contrastul și micșorează activitatea revelatorilor lith (fig. 3.62) dar efec-

tul spectaculos se obține în calitatea punctului de raster [116, 128, 130]. Explicația poate consta în descreșterea adsorbției hidrochinonei la cristalul de halogenură, controlul difuziei în strat, prelungirea perioadei de inducție și pe această cale accentuarea mecanismelor I și II cum au fost redată în fig. 3.46.

Solubilizatorii se adaugă în rețetele revelatorilor concentrați. La obținerea revelatorilor concentrați principala dificultate o reprezintă solubilitatea scăzută a hidrochinonei (chiar în prezența sulfitului fiind sub 20 g/l). Pentru remedierea acestei situații, în rețetă se adaugă alcool etilic sau cel mai adesea glicoli (dietilenglicol, trietilenglicol) care măresc de câteva ori cantitatea de hidrochinonă solubilizată. Solubilizatorii sînt substanțe inerte din punct de vedere fotografic.

Secheștranții compuși „anticalcar” sau dedurizantii previn formarea depunerilor specifice apelor dure. Se folosesc polifosfați, sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic-EDTA sau alți compuși echivalenți care solubilizează depunerile calcaroase.

3.5. TIPURI DE REVELATORI – REȚETE

Ordonarea numărului mare de rețete pentru revelatori poate fi făcută în funcție de contrastul realizat prin dezvoltarea anumitor filme: revelatori de mare contrast sau lith, revelatori contrast numiți și liniari, revelatori semiton. Spre deosebire de revelatorii liniari, cei semiton au un contrast mai mic și se împart în: revelatori semiton de contrast moale, normal, mărit.

3.5.1. REVELATORI LITH

Compoziția revelatorilor lith se caracterizează prin: prezența unui singur agent de dezvoltare — hidrochinona, concentrația scăzută și controlată a ionilor sulfit, valoarea pH-ului mai mare de 9,5, prezența com-

pușilor care măresc capacitatea lampon a soluției, adăsurile pentru îmbunătățirea calității punctului de raster (facultativ) și ceilalți componenți obișnuiți pentru orice revelator. Pentru a se preveni combinarea chimică a constituenților, aceștia se separă în două părți A și B sau 1 și 2 care urmează să fie unite într-o singură soluție imediat înaintea folosirii.

Revelatorii lith preparați în laboratorul întreprinderii pe baza rețetelor din tabelul 3.13 [87, 117, 131—139] cuprind componenții obișnuiți prezentați mai sus. Revelatorii preparați sub formă de lichid concentrat mai conțin: solubilizatori pentru creșterea concentrației maxim posibile a agentului de dezvoltare, compuși care previn formarea sărurilor insolubile de calciu. La prepararea revelatorilor lith în laborator trebuie respectate: precizia de cântărire a componenților, ordinea de dizolvare indicată în tabel, valoarea optimă a temperaturii de dizolvare (30°C pentru partea care conține hidrochinona și 20°C pentru partea cu alcalii), păstrarea 24 ore a soluțiilor înainte de filtrare.

Revelatorii lith comercializați (produși centralizat într-o întreprindere specializată) se prezintă sub formă de pachete cu substanțe solide (pudră) sau sub formă de flacoane cu lichid concentrat. Conținutul pachetelor se dizolvă în apă, iar cel al flacoanelor se diluează cu apă conform indicațiilor producătorului. Tabelul 3.14 [87, 138] cuprinde, pentru exemplificare, cîțiva dintre revelatorii lith comercializați destinați prelucrării în tasă și în mașina automată. Pentru aceștia din urmă sînt specificați și regeneratorii.

Regeneratorii lith sînt destinați menținerii cît mai constante a caracteristicilor revelatorilor lith la prelucrarea în mașina automată. Aceasta se realizează prin înlocuirea unor porțiuni din revelatorul epuizat (parțial consumat) cu un volum egal de regenerador. Rețeta regeneradorului lith este asemănătoare cu aceea a revelatorului, deosebindu-se în principal prin micșorarea concentrației de substanță antivoal sau eliminarea totală a acesteia. Regenerarea revelatorului lith cu soluție proaspătă de regenerador se face în funcție de su-

prafața filmului și procentul de acoperire, așa cum se va arăta în capitolul 9. Regeneratorul este livrat de asemenea în două părți și se prepară conform indicațiilor producătorului.

În tabel se fac referiri și asupra producătorului, modului de prezentare și codului de produs, temperaturii de dizolvare, destinației — prelucrarea în tasă sau mașină.

Atât în cazul revelatorilor lith preparați în laboratorul întreprinderii cât și în cazul revelatorilor și regeneratorilor lith comercializați trebuie respectate o serie de măsuri: prepararea soluțiilor în vase speciale, lipsite de urme de grăsimi, substanțe tensioactive, rugină; folosirea unei ape care să respecte normativele specificate în paragraful 5.2.3.; depozitarea soluțiilor în vase separate etichetate și închise cu dop obișnuit sau plutitor (în contact permanent cu soluția) astfel încât să se prevină oxidarea cu oxigenul din aer); amestecarea celor două soluții numai înainte de folosire.

3.5.2. REVELATORI LINIARI ȘI SEMITON

Compoziția chimică a revelatorilor liniari și semiton este asemănătoare, cuprinzând de obicei: unul sau doi agenți de dezvoltare într-un amestec superaditiv de tipul metol-hidrochinonă, MQ, fenidonă-hidrochinonă, PQ, ioni sulfid sub forma sulfidului de sodiu sau alte sări, compuși alcalini și tampon, componenți anti-voal, alți compuși cum ar fi cei cu rol de solubilizare a sărurilor de calcar.

Deosebirea principală între rețetele celor două tipuri de revelator constă în proporția diferită a cantităților de agenți de dezvoltare, de exemplu, un raport mare între concentrația hidrochinonei și a metolului situează revelatorul la limita contrastului superior — revelator liniar, o valoare scăzută a aceluiași raport conduce la obținerea unui contrast scăzut la develo-

	Tipul	Formaldehidă-bisulfid de sodiu, g	Bis-(2 hidroxietil) aminometan sulfonat de sodiu, g	Sulfid de sodiu anhidru, g	Sulfid de potasiu, g	Paraformaldehidă, g	Bisulfid de sodiu, g	Acid boric, g	Hidrochinonă, g	Etanol, ml	Etilenglicol, ml	Trietilenglicol, ml	PEO g.m. 1540, g
1	KODAK PATHE	A	—	—	—	7,5	2,2	7,5	22,5	—	—	—	—
2	D85	B	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	[131]	A	60	—	—	—	—	—	18	—	—	—	—
3	[132]	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	[132]	A	—	82	—	—	—	7,5	22,5	—	—	—	—
4	[133]	B	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	[133]	A	—	—	—	—	2,5	3,75	17,5	—	—	—	—
5	[134]	B	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	[134]	A	—	—	34	6	26	—	60	100	—	0,2	—
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	[135]	A	—	—	—	—	—	18	12	—	—	—	—
	[135]	B	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	[136]	A	165	—	—	—	—	9,3	48	80	80	—	—
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	[137]	A	136,5	—	—	—	12	7,6	57	110	—	—	—
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	[117]	A	100	—	—	—	—	23,7	30	—	—	—	—
		B	—	—	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	ORWO	821	—	60	—	—	—	15	45	—	—	—	—
10	[138]	2	—	0,5	—	15	—	—	—	—	—	—	—
11	[139]	A	25	3	—	—	—	—	12	—	—	—	—
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelul 3.13

revelatori lith

PEO g.m. 4000, g	Dimetilformamidă, ml	Metabisulfid de potasiu, g	Hidroxid de sodiu, g	Acid 2, 4, 6 trinitrobenzoic, g	Carbonat de sodiu monohidrat, g	Carbonat de potasiu, g	Bicarbonat de sodiu, g	Bromură de potasiu, g	2, 2' iminodietanol, g	Acid ascorbic, g	Edta, g	A 901, g	Apă pînă la, ml	Observații
—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	—	—	—	—	500	—
—	—	—	—	—	42	—	—	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	39	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	25,8	70	—	13,6	2,4	—	—	—	—	—	lichid con-
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	centrat
—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—	—	lichid con-
—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	centrat
—	—	—	—	—	36	—	—	1	—	—	—	—	—	—
—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	585	125 ml A +
0,5	—	—	—	—	127	149	—	14	—	—	4,25	—	585	125 ml B +
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	apă pînă
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	la 1 l
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	560	1 parte re-
—	—	—	—	—	—	189	—	2,84	—	—	—	—	—	velator +
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1000	3 părți apă
—	—	—	—	—	139	—	45	1,5	—	—	—	—	—	lichid con-
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	centrat
—	—	5	—	—	—	—	—	3	—	—	—	2	—	lichid con-
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	centrat
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A901 produs
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ORWO anti-
—	—	—	—	—	23	—	—	2,6	—	5	—	—	500	calcar
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelul 3.14

Revelatori și regeneratori lith comercializați

Nr. crt.	Proveniența, tipul	Mod de prezentare		Observații
		1	2	
1	AGFA GEVAERT G 8p	2 pachete A și B, pudră; doze pentru 10 l: 5×10 l	3	4 l apă (30°C) + A → după dizolvare completare cu apă la 5 l 4 l apă (20°C) + B → completare la 5 l A + B; pentru developare în tasă
2	G 8c	2 părți A și B: lichide concentrate; doze pentru 3×20 l		Se diluează partea A cu apă (de preferință demineralizată) la 26°C până la aproximativ 15 l, se adaugă partea B și se completează cu apă până la 20 l; pentru developare în mașină
3	G 8cR	2 părți A și B, lichide concentrate; doze pentru 4×20 l		Același mod de preparare; destinat regenerării revelatorului de mașină G 8c
	G 9c	2 părți A și B, lichide concentrate; doze pentru 2×40 l		1p A + 6p apă + 1p B, developare în mașină
	G 9RH	idem, doze pentru 2×30 l		1p A + 4p apă + 1p B, regenerarea revelatorului G 9c în cazul unor producții mari. (De exemplu mai mult de 7,5—10 m ² /zi în Pakanolith)
	G 9RL	—		idem; regenerarea revelatorului G 9c în cazul unor producții mai mici (de exemplu până la 7,5—10 m ² /zi în Pakanolith)

4	G 9 AD I G 9 AD II Transferlith G 289 B	Lichid, 250 ml lichid, 1 l lichid, 2,5 l	Aditivul, se adaugă la regeneratorii de mai sus Revelator difuzie-transfer
5	ORWO Repro-Spezial Entwickler A 82	2 părți: 1 și 2 lichide concentrate; doze pentru 20 l revelator și anume: 4×1 l partea 1 2×1 l partea 2	1 l partea 1 + 500 ml partea 2 + apă până la 5 l
6	ILFORD Ilfolith ML revelator și regenerator		Pentru mașina de dezvoltare
7	Ilfolith PR — — —		Pentru dezvoltare în tasă și mașină
8	Ilfolith DL		Diluție 1 + 3; pentru dezvoltare în tasă
9	KODAK PATHE Kodalith	2 pachete A și B, pudră; doză pentru 5 l	2 l apă (30°C) + A → completare la 2,5 l 2 l apă (20°C) + B → completare la 2,5 l 1 A + 1 B; dezvoltare în tasă
10	Kodalith Liquide	2 părți A și B, lichide concentrate	Dezvoltare în tasă și mașină
11	Kodalith Super RT	2 părți A și B, pudră	Revelator și regenerator; dezvoltare în tasă și mașină (cu excepția filmelor din seria MP); conservare mai bună în comparație cu Kodalith

Tabelul 3.14 (continuare)

1	2	3	4
12	Kodalith MP II Revelateur Entretien (Regenerator)	} 2 părți A și B, lichide concentrate	Numai pentru dezvoltarea filmelor MP în mașină
13	DU PONT Cronalith Litho Liquid Developer CLLD Cronalith Litho Developer per Replenisher CLDR Cronalith Developer Re- plenisher Stabilizer CDRS		Dezvoltare în tasă și mașină Regenerarea revelatorului CLLD în mașină Se utilizează în mașină de dezvoltare cu revelatorul CLLD și regeneratorul CLDR în cazul opririi îndelungate a mașinii pentru prevenirea oxidării în contact cu aerul Dezvoltare în tasă și mașină Regenerarea revelatorului CLPD la folosirea în mașina de dezvoltare Se utilizează la dezvoltarea în tasă și mașină pentru prevenirea oxidării revelatorului CLPD în cazul unei viteze mici de derulare a filmului
14	Cronalith Process Deve- loper CLPD Cronalith Liquid Process Replenisher CLPR Cronalith Process Addi- tive CLPA	2 părți A și B, lichide concentrate --- --- 2 părți A și B, lichide concentrate --- ---	

15	Cronalith Liquid Custom Developer CLCD	2 părți A și B, lichide concentrate	Developarea filmelor în mașina Cronalith 24 L
	Cronalith Liquid Custom Replenisher CLCR	2 părți A și B, lichide concentrate	Regenerarea revelatorului CLCD
	Cronalith Liquid Custom Equalizer CLCE	produs concentrat lichid	Se utilizează pentru compensarea oxidării în perioada de inactivitate sau de funcționare sub capacitate a mașinii
16	Litho Developer 21 D	2 pachete A și B, pudră	Developare în tasă
17	GUILLEMINOT Lithoquid Revelateur	2 părți A și B, pudră	Developare în tasă
18	Litholith Revelateur	2 părți A și B, lichide concentrate	Developare în tasă
19	Autolith Revelateur	— „ —	Pentru mașina de developare
20	Autolith Regenerateur	— „ —	Se utilizează cu revelatorul Autolith

pare — revelator semiton. Limita superioară a raportului poate ajunge până la valori în jur de 10:1 iar limita inferioară poate coborî până la 1:1 sau mai jos. De asemenea revelatorul liniar conține concentrații mai mari de sulfit și bromură.

Folosirea revelatorilor liniari și semiton este indicată pentru tipurile de filme liniare și respectiv semiton. Developarea unui film semiton în revelator liniar va conduce la o mărire a contrastului, dar imaginea va prezenta o creștere a granularității.

Rețetele pentru prepararea în laborator a revelatorilor liniari și semiton sînt trecute în tabelul 3.15 [87, 138]. La preparare, trebuie respectate: ordinea dizolvării substanțelor, așa cum este prezentată în tabel, temperatura maximă 35°C, filtrare după 24 ore de la preparare, păstrare în vase curate etichetate și închise cu dopuri. Rețetele sînt date pentru prepararea soluțiilor neseperate (excepție nr. crt. 5 și 7, tabelul 3.18) și neconcentrate, astfel că pentru lucru se pune în tasă direct volumul de revelator dorit. În funcție de rezultatele ce se doresc a fi obținute, revelatorul se poate totuși dilua cu apă în proporțiile indicate de tabel.

Revelatorii liniari și semiton comercializați mai cunoscuți sînt trecuți în tabelul 3.16 [87, 138]. Sînt menționate proveniența, codul revelatorului, destinația, indicațiile de preparare și folosire. Destinația revelatorului, așa cum este recomandată de producător, este strîns legată de valoarea contrastului, indicată ca atare sau sugerată de codul revelatorului. Pentru revelatorii folosiți în mașina automată se indică folosirea regeneratorilor speciali sau chiar a revelatorilor respectivi, uneori și rata de regenerare exprimată în l/m² film prelucrat. Revelatorii prezentați sub formă solidă — pudră — pot cuprinde și două sau trei pachete dar conținutul acestora se dizolvă într-un singur vas, respectîndu-se indicațiile obișnuite de preparare în laborator a revelatorilor (temperatură, filtrare etc.). Tabelul cuprinde și soluțiile pentru prelucrări speciale, menționate în capitolul 8.

Rețete de revelatori semiton și liniari

	Proveniența Tipul	A 901	Metol, g	Sulfid de sodiu anhidru, g	Fenidonă, g	Metabisulfid de potasiu, g	Acid citric, g	Hidrochinonă, g	Carbonat de sodiu anhidru, g	Carbonat de potasiu, g	Kodalk, g	Hidroxid de potasiu, g	Hidroxid de sodiu, g	Fosfat de potasiu, g	Bromură de potasiu, g	Apă, ml	Observații
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	AGFA GEVAERT GP 253	—	3	20	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	1	până la 1 000	Nediluat — contrast mic: diluat cu 1 sau 2 părți apă—contrast foarte mic
2	GP 212	—	2	25	—	—	—	1,5	30	—	—	—	—	—	0,5	—	Contrast mic spre normal: prin diluare cu 1, 2 părți apă contrastul se micșo- rează
3	GP 201	—	1,5	50	—	—	—	6	32	—	—	—	—	—	2	—	Nediluat—contrast mare: diluat cu 1, 2 părți apă contrast normal
4	G 3p ORWO	—	1,75	20	—	—	—	7	—	20,75	—	—	—	—	1,5	—	Contrast normal
5	70	1 2	—	—	—	25	—	25	—	—	—	—	—	—	25	—	1 + 2 în părți egale
		3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	A 901 produs ORWO; im- piedică depunerea săru- lor de calcar
6	71	2	5	40	—	—	—	6	—	40	—	—	—	—	3	—	
7	71 a	2	—	55	0,6	—	—	10	55	—	—	—	—	—	10	—	

Tabelul 3.15 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	71 a R 1	2	—	65	0,75	—	—	15	30	—	—	—	—	—	—	750	Se amestecă soluția 1 răcită (35°C — 20°C) cu soluția 2 (20°C) și se completează la 1 l apă. Regenerator pentru 71 a
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	125	
8	73	2	1	40	—	—	—	6	20	—	—	—	—	—	1	până la 1 000	
9	74	2	5	40	—	—	—	6	—	40	—	—	—	—	6	—	
10	75	2	—	40	—	—	—	5	25	—	—	—	—	110	3	—	
11	80	—	2,5	50	—	—	—	10	—	60	—	—	—	—	4	—	Se poate dilua cu 3—6 părți apă
12	81	—	7,5	40	—	—	—	3,5	30	—	—	—	—	—	3	—	
13	KODAK PATHÉ DK 50	—	2,5	30	—	—	—	2,5	—	—	10	—	—	—	0,5	până la 1 000	
14	D-11	—	1	75	—	—	—	9	25	—	—	—	—	—	5	—	Pentru negative semiton; Kadalk produs Kodak Pathé (conține metaborat de sodiu). Fără diluție pentru li- niare
15	D-8	—	—	90	—	—	—	45	—	—	—	—	37	—	30	—	2 părți revelator + 1 parte apă; dezvoltarea filme- lor liniare și cu raster. Se poate prepara și cu 28 g NaOH/l; se con- servă câteva ore; înainte de fixare filmul se spală bine pentru a împiedica formarea voalului dicroic

Tabelul 3.16

Revelatori semiton-liniari, și regeneratori comercializați

	Tipul	Mod de prezentare	Observații
1	2	3	4
1	AGFA GEVAERT Gevatone G 2p; G 3p; G 5p	2 pachete conținând pudră doze pentru 10 l; 5×10 l	Se dizolvă în ordine conținutul pachetului mic, apoi a celui mare în 9,5 l apă la 35°C, se completează la 10 l; revelatori semiton: G 2p revelator de con- trast mic, G 3p de contrast normal, G 5p de con- trast mai mare; dezvoltare în tasă
	G 2c, G 5c	lichid concentrat; doze pentru 40 l	1 parte soluție concentrată + 7 părți apă. Aceleași caracteristici de dezvoltare ca mai sus; dezvoltare automată.
	G 2cR, G 5cR	—	Regeneratori pentru G 2c și G 5cR
2	Gevaline G 7p	2 pachete pudră: doze pentru: 10 l; 5×10 l	Se dizolvă în ordine conținutul pachetului mic și al celui mare în 9,5 l de apă la $\approx 30^\circ\text{C}$; se comple- tează la 10 l; revelator contrast ridicat (liniar); în special pentru liniare; tasă.
	G 7c	lichid concentrat; doze pentru 40 l revelator și 25 l regenerator	1 parte soluție concentrată + 7 părți apă pentru revelator; 1 parte soluție concentrată + 4 părți apă pentru regenerator. Aceleași caracteristici de dezvoltare cu G 7p; dezvoltare automată

Tabelul 3.16 (continuare)

1	2	3	4
3	ORWO A 37	3 pachete 1, 2, 3, pudră; doză pentru 5 l	În 3/4 din cantitatea de apă (30—40°C) se dizolvă pe rând cele 3 părți, se completează la 5 l, se folosește după câteva ore; conține hidroxid de sodiu; revelator rapid
	A 37R	3 pachete 1, 2, 3 pudră	Aceeași preparare; regenerat pentru A 37, 250 ml/m ² film
4	A 71	2 pachete 1, 2 pudră; doze pentru: 5 l; 25 l	Același mod de preparare ca pentru A 37; pentru toate sorturile de film
	A 71R	3 pachete 1, 2, 3 pudră doză pentru 5 l	Idem prepararea; regenerat pentru A 71, 150... 200 ml/m ² film
5	A 87	lichide concentrate 1-1 l; 2—100 ml doze conținând 4 × 1 l A 87-1 și 4 × 100 ml A 87-2	Contrast variabil în funcție de diluție (pentru semiton și liniar); diluția părții 1, 1 + 4...1 + 9 la care se adaugă din soluția 2, 20...10 ml/l. Pentru regenerare: 1p A 87-1 + 2 p apă + 33 ml A 87-2, 200—250 ml/m ²
6	ILFORD Ilfographic LC		Diluție 1 + 3, revelator contrast, liniar; dezvoltarea în tasă și mașină a liniarelor și textelor fotoculese; se poate regenera cu Ilfographic LC
7	Phenisol		Diluție 1+3; revelator contrast, liniar; dezvoltarea în tasă și mașină a liniarelor

KODAK PATHE		
8	Kodak Dektol	
9	Kodak DK-50	2 pachete A și B, pudră; doză pentru 5 l
10	Kodak D-11	2 pachete, pudră
11	Kodak PL-11	lichid concentrat
12	Kodak Versatone	"
13	Kodak X-OMAT	"
14	Kodak PL-12	"
15	Kodak Phototypsetting	"
16	Kodak Ektamatic A-10	
17	Kodak Ektamatic S-40	lichid
18	Kodak MX 1048	
19	Kodak 55	lichid
Developarea hîrtiei; ocazional orice film		
Se dizolvă în ordine cele 2 pachete A și B în 4 l apă (25—30°C); se completează la 5 l; semiton; con- trast normal; dezvoltare în tase și cuve		
Revelator contrast, în special pentru dezvoltarea în tasă a liniarelor		
Înlocuiește revelatorul D-11 în dezvoltarea filmelor semiton.		
Dezvoltare în mașină; utilizare generală		
Dezvoltarea în mașină a filmelor expuse pe scanner		
Dezvoltarea în mașină a filmelor de fotoculegere		
Activator pentru mașina de dezvoltare KODAK EKTAMATIK Model 214 (Activation)		
Stabilizator		
Pentru mașina de dezvoltare KODAK READY- MATIC Model 420 A		

Tabelul 3.16 (continuare)

1	2	3	4
20	Kodak PMT	"	Activator pentru mașina de dezvoltare a hîrtiilor KODAK PMT (difuzie-transfer)
21	Kodak Tri-Mask	puđră; doze pentru 2 l,5l	Numai pentru dezvoltarea filmelor Tri-Mask
	DU PONT		
22	Contact Developer 24 D	puđră	Contrast ridicat; pentru lucrările contact liniare și raster; conține metol-hidrochinonă
	24DL	lichid concentrat	"
23	Contact Developer C42D (pt. mașina 42 C)	lichid concentrat	Revelator tip contact pentru dezvoltare la temperaturi înalte în mașină a liniarelor și rasterelor contact
24	Cronafin Liquid Developer CFLD	lichid concentrat	Diluții variabile; pentru filme semiton
	Cronafin Replenisher Liquid CFDR	"	Regenerarea revelatorului CFLD
	Cronafin Starter CFSS	"	Pentru stabilizarea contrastului revelatorului CFLD
25	Cronascan special CRSN		Pentru dezvoltarea manuală în cuvă sau tasă și în mașină a filmelor semiton expuse pe scanner; se regenerează cu CRSN
	Cronascan starter CRSN-SS	lichid	Pentru obținerea contrastului dorit (1,5—2,5) cu revelator CRSN Proporția recomandată 1%.

26	16 D GUILLEMINOT	puđră	Contrast mediu — scăzut; semiton
27	Multiflex	puđră	contrast ridicat; liniar
28	Rapide Concentré Rapide Concentré (regenerator)	lichid	„ se utilizează cu revelatorul Rapide Concentre
29	Demi-teinte	„	Pentru dezvoltarea filmelor semiton
30	Activeur Film AF	lichid	Produs „Eclair“ (procedeu de stabilizare)
31	Activeur Papier AP	„	„
32	Stabilisateur Film SF	„	„
33	Stabilisateur Papier SP	„	„
34	Activeur Graphic Transfert	„	„

BIBLIOGRAFIE

1. Berry, C. R. *The Journal of Photographic Science*, 21, 5, 1973, p. 202.
2. Berry, C. R. *The Journal of Photographic Science*, 18, 5, 1970, p. 169.
3. Vassy, A. *Fondament théorique de la photographie*, Revue d'optique, 1964, citat în [5].
4. Mees, C. E. K., James, T. H. *The Theory of the Photographic Process*. Ed. a III-a, Ed. New York Macmillan Comp., 1966.
5. Nicolae, M. *Fizico-chimica proceselor fotografice*. Editura Academiei R.P.R., București, 1964.
6. Cardona, M. *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 69, citat în [4].
7. Okamoto, Y., *Math-Physik-Chem. Abt.*, 1956, citat în [4].
8. Meinig, K., Metz, J., Teltow, J. *Phys. Stat. Solidi*, 2, 1962, p. 1556 citat în [4].
9. Stasiw, O. *Elektronen und Yonenprozesse in Yonenkristallen*. J. Springer Verlag, Berlin, 1959.
10. Van Heyningen, R. S., Moser, F., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 8, 2, 1963, p. 230, citat în [4].
11. Sliker, T. R., *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1749 și Volke, C. *Ann. Physik*, 19, 6, 1956, p. 203, citat în [4].
12. Van Heyningen, R. S., Brown, F. C. *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 462, citat în [4].
13. Mitchell, J. W. *Rep. Progr. Phys.*, 20, 1957, p. 433, citat în [4].
14. Moser, F., Nail, N. R., Urbach, F. *The Journal of Physical Chemistry Solids*, 9, 1959, p. 217, citat în [4].
15. Sadykova, A. A., Meiklyar, P. V. *Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii*, 17 1972, p. 273.
16. Palm, E., Granzer, F., Moisar, E., Dautrich, D. *The Journal of Photographic Science*, 25, 1, 1977, p. 19.
17. Hamilton, J. F., Hamm, F. A., Brady, L. E. *The Journal of Applied Physics*, 27, 1956, p. 874.
18. Meiklyar, P. V. *Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii*, 4, 1959, p. 62.
19. Spencer, H. E. *The Journal of Photographic Science*, 20, 4, 1972, p. 143.
20. Haynes, J. R., Shockley, W., *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 935, citat în [4].

21. Hamilton, J. F., Brady, L. E. The Journal of Applied Physics, 30, 1959, p. 1893, citat in [4].
22. Cibisov, K. V., Fok, M. V., Galashin, E. A., Senchenkov, E. P. The Journal of Photographic Science, 21, 3, 1973, p. 125.
23. Treichel, V., Veröffentlichung Wissenschaftlichen Photolabors, Agfa Wolfen, 9, 1961, p. 51.
24. Luckey, G. W. The Journal of Physical Chemistry, 57, 1953, p. 791, idem 23, 1955, p. 882.
25. Gurney, R. W., Mott, M. F., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 164, 1938, p. 151, citat in [1].
26. Hamilton, J. F., Brady, L. E. The Journal of Physical Chemistry, 66, 1962, p. 2384.
27. Mitchell, J. W., Rept. Progr. Phys., 20, 1957, p. 433, citat in [1].
28. Mitchell, J. W., The Journal of Photographic Science, 5, 1957, p. 49.
29. Moisar, E., Granzer, F., Dautrich, D., Palm, E. The Journal of Photographic Science, 25, 1, 1977, p. 12.
30. Junkers, G., Klein, E., Moisar, E. The Journal of Photographic Science, 22, 4, 1974, p. 174.
31. Malinowski, J., Karadjow, G. The Journal of Photographic Science, 12, 1, 1964, p. 47.
32. Malinowski, J. The Journal of Photographic Science, 12, 3, 1964, p. 143.
33. Tull, A. G. The Journal of Photographic Science, 22, 4, 1974, p. 205.
34. Metz, H. J. The Journal of Photographic Science, 20, 3, 1972, p. 111.
35. Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 10, 6, 1962, p. 280.
36. Frieser, H., Haase, G., Klein, E. *Grundlagen der photographischen prozesse mit silberhalogeniden*. Akademie Verlags. Frankfurt/Main, 1968.
37. Eric Chambers. *Manual of graphic reproduction for lithography*. London litho training services lt., 1978.
38. Glaffkidées, P. *Chimie Photographique*. Paris, 1957.
39. Abribat, M., Pouradler, J., David, J. Science et Industrie Photographique, 20, 1949, p. 121, citat in [5].
40. Rzymkowski, J. Science et Industrie Photographique, 25, 2, 1954, p. 385.

41. Malejec, R., Meyer, R. *Photographic Science and Engineering*, 7, 6, 1963, p. 265.
42. Levenson, G. I. P., Twist, P. J. *The Journal of Photographic Science*, 20, 1, 1978, p. 44.
43. James, T. H., Vanselow, W. *Photographic Science and Engineering*, 1, 2, 1958, p. 104.
44. Klinke, D., Reuther, R., Schmidt, I., *Z. Wiss. Phot.*, 53, 1958, p. 32, citat in [4].
45. Farnell, G. C., Chanter, J. B., *The Journal of Photographic Science*, 9, 5, 1961, p. 195.
46. Solman, L. R. *The Journal of Photographic Science*, 18, 4, 1970, p. 136.
47. Eger, H., Teza de doctorat, T. H. München, 1969, citat in [50].
48. Land, E. H., Farney, L., Morse, M. M. *Photographic Science and Engineering*, 15, 1, 1971, p. 4.
49. Mueller, W. E., *The Journal of Photographic Science*, 19, 3, 1971, p. 132.
50. Gross, W., *The Journal of Photographic Science*, 19, 6, 1971, p. 207.
51. Mueller, W. E. *Photographic Science and Engineering*, 15, 5, 1971, p. 369.
52. Mason, L. F. A. *The Journal of Photographic Science*, 16, 5, 1968, p. 177.
53. Bliumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotokinomaterialov*. Ed. Iskusstvo, Moskva, 1967.
54. Bliumberg, I. B., Davidkin, I. M. *Jurnal nauchnoi i prikladnoi fotografii i kinematografii* 8, 3, 1963, p. 81.
55. Reckziegel. *Mittelungen aus den Forschungslab. Agfa*, 1, 1955, p. 239.
56. Hillson, P. J. *The Journal of Photographic Science*, 23, 1, 1975, p. 15.
57. Hoffman, A. *The Journal of Photographic Science*, 26, 1, 1978, p. 5.
58. Charkoudian, J., Ames, A., Hoffman, A. *Photographic Science and Engineering*, 17, 6, 1973, p. 456.
59. Faerman, G. P. *The Journal of Photographic Science*, 15, 1, 1967, p. 22.
60. Van Veelen, G. F., Borendsen, R. *The Journal of Photographic Science*, 15, 5, 1967, p. 226.

61. Van Veelen, G. F., Willems, J. F. *Photographic Science and Engineering*, 7, 2, 1963, p. 113.
62. Willems, J. F., Van Veelen, G. F. *The Journal of Photographic Science*, 14, 2, 1966, p. 48.
63. James, T. H. *The Journal of Photographic Science*, 19, 5, 1971, p. 121.
64. Umberger, J. Q. *Photographic Science and Engineering*, 9, 4, 1965, p. 301.
65. Sheberstov, V. L., *J.S.M.P.T.E.* 76, 1967, p. 928, citat in [52].
66. Czaderna, A. W. *The Journal of Physical Chemistry*, 68, 1964, p. 27.
67. Lee, W.E. James, T. H. *Photographic Science and Engineering*, 6, 1, 1962, p. 32.
68. Willems, J. F. *Photographic Science and Engineering*, 4, 2, 1960, p. 101.
69. Jaenicke, W. *Photographic Science and Engineering*, 6, 3, 1962, p. 185.
70. Umberger, J. Q. *Photographic Science and Engineering*, 10, 1, 1966, p. 8.
71. Levenson, G. I. P., Twist, P. J. *The Journal of Photographic Science*, 25, 1, 1977, p.1.
72. Bishop, C. A., Tong, L. K. J. *The Journal of American Chemical Society*, 1965, p. 501, citat in [106].
73. Axforð, A. J. O., Kendall, J. D. *The Journal of Photographic Science*, 2, 1, 1954, p. 1.
74. Levenson, G. I. P. *Photographic Science and Engineering*, 13, 4, 1969, p. 299.
75. Willems, J. F., Van Veelen, G. F. *Photographic Science and Engineering*, 6, 1, 1962, p. 39.
76. Cibisov, K. V., Broun, Zh. L. *The Journal of Photographic Science*, 14, 3, 1966, p. 159.
77. James, T. H. *The Journal of Physical Chemistry*, 66, 1962, p. 2416.
78. Pontius, R. B., Willis, R. G., Newmiller, R. J. *Photographic Science and Engineering* 10, 5, 1972, p. 406.
79. Pontius, R. B., Willis, R. G. *Photographic Science and Engineering* 17, 1, 1973, p. 21. și Pontius, R. B. Willis, R. G. *Photographic Science and Engineering* 17, 4, 1973, p. 326.

80. Levenson, G. I. P., West, W., Saunders, V. I. *Photographic Science and Engineering* 6, 2, 1962, p. 135.
81. Saunders, V. I., West, W. *Photographic Science and Engineering*, 10, 1, 1966, p. 42.
82. Kara, M. *L'imprimerie nouvelle*, nr. 272, mai, 1979, p. 5.
83. Iancu, I. *Elemente de optică aplicată*. Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
84. Teicher, G. *Handbuch der Fototechnik*. VEB Fotokinoverlag, Leipzig, 1972.
85. Irod, A., Dobre, C. *Poligrafia*, nr. 2, 1974, p. 12.
86. Solman, L. R., Farnell, G. C. *The Journal of Photographic Science*, 21, 2, 1973, p. 78.
87. Prospecte tehnice editate de producătorii de filme și soluții de prelucrare.
88. Irod, A., Reiszner, Opărică, H. A 9-a Conferință tehnico-științifică a industriei poligrafice, dec., 1971, p. 78.
89. *Caractère* nr. 3, 1978, p. 65.
90. Hurter, F., Driffield, V. C., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 9, 1980, p. 455, citat în [4].
91. Revelatori lith N.I. 498/1975, C.I.P., Revelatori semiton N.I. 499/1975, C.I.P.
92. American Standard PH 2, 5-1960.
93. Bălan, V. *Poligrafia*, nr. 3, 1973, p. 15.
94. Irod, S. *Poligrafia*, nr. 2, 1973, p. 20.
95. Glasکیدés, P. *Chimie Photographique*, P. Montel, Paris, 1965.
96. Metz, H. J., Klein, E., Schwan, G. *The Journal of Photographic Science*, 26, 1, 1978, p. 121.
97. Garahovski, I. N. *Uspehi naucinoi fotografii* Izd. A. H., 1951, citat în [5].
98. Langer, G., Müller, R. *The Journal of Photographic Science*, 15, 1, 1967, p. 1. și Ballantyne, J. G. *The Journal Photographic Science* 18, 4, 1970, p. 117.
99. Solman, L. R. *The Journal of Photographic Science*, 14, 3, 1966, p. 171.
100. Irod, A., Opărică, H. *Poligrafia*, nr. 3, 1972, p. 38.
101. Newman, A. A., *Brit. J. Phot.* 103, 1956, p. 38, citat în [4].
102. Willems, J. F. *Photographic Science and Engineering* 15, 3, 1971, p. 213.
103. Umberger, J. Q. *Photographic Science and Engineering* 3, 1, 1959, p. 18.

104. Eggers, J. *Photographic Science and Engineering* 15, 2, 1971, p. 128.
105. Hidrochinona — N.I. 493/1975 C.I.P.; Fenidona — N.I. 497/1975 C.I.P.
106. Hefter, H. J. *Photographic Science and Engineering*, 19, 3, 1975, p. 179.
107. Austin, M. *The Journal of Photographic Science*, 22, 6, 1974, p. 293.
108. Romer, W. ş.a. *The Journal of Photographic Science*, 8, 3, 1964, p. 144.
109. Sheberstov, V. I. *Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii*, 1, 1956, p. 42.
110. Umberger, J. Q. *Photographic Science and Engineering*, 10, 1, 1966, p. 8.
111. Zwicky, H. *Photogr. Korr.*, 107, 1971, p. 151, citat in [106].
112. Inaba, Y., Kumai, A. *Photographic Science and Engineering*, 17, 6, 1973, p. 499.
113. Yule, J. A. C., *J. Franklin Inst.*, 239, 1945, p. 221, citat in [7].
114. Zwicky, H. J. *The Journal of Photographic Science*, 27, 5, 1979, p. 185.
115. Beaupre, T. L. ş.a. *Photographic Science and Engineering*, 18, 5, 1974, p. 535.
116. Irod, S. *Caiet de informare*, nr. 1, 1977, ed. C.I.P. — L.C.C.P.
117. Pullen, D. A., Lloyd, M. C. *Printing Technology*, 14, 2, 1970, p. 69.
118. Varreine, J. *Aspects modernes de la Photomécanique*. Ed. Estienne, 1961.
119. Kendall, J. D., *Brit. Pat.*, 542502, 1942, citat in [120].
120. Willems, J. F. *The Journal of Photographic Science*, 20, 4, 1972, p. 121.
121. Horrobin, S. ş.a. *The Journal of Photographic Science*, 11, 3, 1963, p. 145.
122. Nicolae, M., Irod, S., Irod, A. *Sesiunea cercurilor studenteşti. chimie*, Iaşi, nov. 1967.
123. Castellan, A. ş.a. *The Journal of Photographic Science*, 14, 3, 1966, p. 164.
124. Willems, J. F., Van Veelen, G. F. *Photographic Science and Engineering*, 0, 1, 1962, p. 49.
125. James, T. H. *The Journal of Physical Chemistry*, 44, 1940, p. 42, citat in [4].

126. Farnell, G. C., Flint, R. B., Toon, G. A. The Journal of Photographic Science, 27, 5, 1979, p. 192.
127. Wood, H. W. The Journal of Photographic Science, 12, 1, 1964, p. 5.
128. Wood, H. W., The Journal of Photographic Science, 13, 1965, p. 39, 177.
129. Irod, A., Irod, S., Brevet nr. 65.473, 1974, Int. Cl. G03 C 1/00.
130. Irod, A., Irod, S., Brevet nr. 65.355, 1974, Int. Cl. G03 G 5/30.
131. Suga, T. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 32, 1969, p. 138, citat in [107].
132. B. P., 1.192.075, Eastman Kodak Corp, 1967.
133. B. P., 2.003.604, Eastman Kodak Corp, 1969.
134. Umberger J. Q. Photographic Science and Engineering, 14, 1970, p. 131.
135. U.S.P., 2.599.518, Edwal Laboratoires Inc., 1951, citat in [107].
136. B., 1.494.509, Agfa Gevaert, Paris, 1966.
137. B. P., 643.411, E.I., Du Pont de Nemours et Co, 1947.
138. Hübner, G., Krause, W., Rezepte, ORWO, VEB Filmfabrik Wolfen, DDR, 1978.
139. B., 1.497.029, S.U.A., 1967.

4. FIXAREA

4.1. SOLUBILIZAREA HALOGENURILOR DE ARGINT

În urma proceselor fizico-chimice de dezvoltare, în emulsia filmului rămân și ioni de argint sub forma halogenurii de argint. Aceasta trebuie eliminată deoarece poate ridica densitatea optică a imaginii datorită descompunerii ulterioare în prezența luminii.

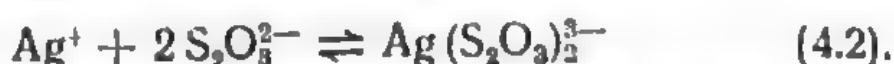
Halogenurile de argint sînt foarte puțin solubile în apă, astfel că este necesară introducerea filmului într-o soluție de fixare — numită fixator — ce conține un agent de solubilizare. Fixatorul îndeplinește în acest fel funcția de solubilizare a halogenurii de argint și îndepărtare parțială din emulsie a compușilor solubili formați.

4.1.1. PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Ionii de argint pot forma săruri complexe solubile cu unii compuși din următoarele clase de substanțe: anionii monovalenți, anionii bivalenți și compuși organici cu sulf. Spre exemplu, din clasa anionilor bivalenți un bun agent de solubilizare este ionul tiosulfat:



Reacția are loc de la stînga spre dreapta pînă la stabilizarea unui echilibru



Stabilitatea complexului este importantă pentru prevenirea descompunerii și modificarea opacității filmului în perioada păstrării mai îndelungate. Solubilitatea anionului $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ se exprimă prin legea acțiunii maselor astfel :

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]} = K \quad (4.3)$$

În starea de echilibru raportul dintre produsul concentrației produșilor de reacție și produsul concentrației reactanților, fiecare din concentrații ridicată la o putere egală cu numărul molilor din substanța prezentă ce ia parte la reacție, este constant [1]. Această constantă, denumită constantă de echilibru sau produs de solubilitate, caracterizează stabilitatea complexului argentic format. Cu cît este mai mică constanta cu atît mai stabil este complexul argentic.

Pentru o parte din complecșii care prezintă interes în practica fixării este trecută în tabelul 4.1 valoarea constantei k , la temperatura de 25°C [2]. Se observă că argintul formează complecși solubili stabili cu mulți compuși, în tabel complecșii cei mai stabili fiind cei cu cianura, cistaina, tioureea, tiosulfatul. Un agent de solubilizare în soluția de fixare trebuie însă să îndeplinească mai multe condiții printre care :

- să nu fie toxic ;
- să formeze complecși stabili în soluții diluate astfel încît să prevină descompunerea în etapa de spălare a filmului cu apă ;
- să nu distrugă sau să interacționeze chimic cu gelatina ;
- să nu afecteze argintul imaginii ;
- să aibă un preț de cost scăzut ;
- să asigure o fixare cît mai rapidă.

Datorită condițiilor impuse, comportarea cea mai convenabilă o prezintă ionul tiosulfat, acesta fiind de-

Tabelul 4.1

Constantele de solubilitate ale complexilor cu argintul

Agentul de solubilizare	Ionul complex cu argintul	Constanta de echilibru, k
Amoniac, NH_4OH	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Ionul etilendiamin-tetraacetic, (EDTA)	$\text{Ag}(\text{EDTA})^+$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Clorură, Cl^-	$\text{Ag}(\text{Cl}_2^-)$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
	AgCl_4^{3-}	$7,3 \cdot 10^{-7}$
	Ag_3Cl^+	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Bromură, Br^-	AgBr_3^{2-}	$1,3 \cdot 10^{-9}$
	AgBr_5^{4-}	$8 \cdot 10^{-10}$
	Ag_3Br^+	$5 \cdot 10^{-10}$
Iodură, I^-	AgI_2^-	$\approx 10^{-14}$
	AgI_4^{3-}	$\approx 10^{-15}$
	Ag_3I^{2+}	$\approx 10^{-4}$
Cianura, CN^-	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$8 \cdot 10^{-22}$
	$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$
	$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-22}$
Tiocianat, SCN^-	$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$6,5 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$	$5 \cdot 10^{-10}$
	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$10 \cdot 10^{-10}$
Sulfat, SO_4^{2-}	$\text{Ag}(\text{SO}_4)^-$	0,59
	$\text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{3-}$	"
Sulfit, SO_3^{2-}	$\text{Ag}(\text{SO}_3)^-$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
	$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$
	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$5,4 \cdot 10^{-15}$
Acetic, CH_3COO^-	$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$	0,18
Tiouree, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$\text{AgSC}(\text{NH}_2)_2^{2+}$	$\approx 10^{-13}$
	$\text{AgSC}(\text{NH}_2)_3^+$	$7 \cdot 10^{-14}$
Cisteină, cist^{2-}	$\text{Ag}(\text{cist})_2^{3-}$	$7,1 \cdot 10^{-19}$

altfel agentul de solubilizare unic sau principal în majoritatea fixatorilor cunoscuți. Proprietățile sale în dizolvarea halogenurilor de argint au fost descoperite în anul 1819 de către J. F. W. Herschel [3].

În funcție de concentrația ionului tiosulfat (1), și natura cationului său (3) precum și natura și concentrația halogenurilor de argint (2) se pot forma mai multe combinații complexe.

4.1.2. COMPUȘII ARGINTULUI CU TIOSULFATUL

1) Concentrația ionului tiosulfat într-o soluție ce conține ioni de argint poate conduce la combinațiile complexe prezentate în fig. 4.1 [4]. Din analizarea gra-

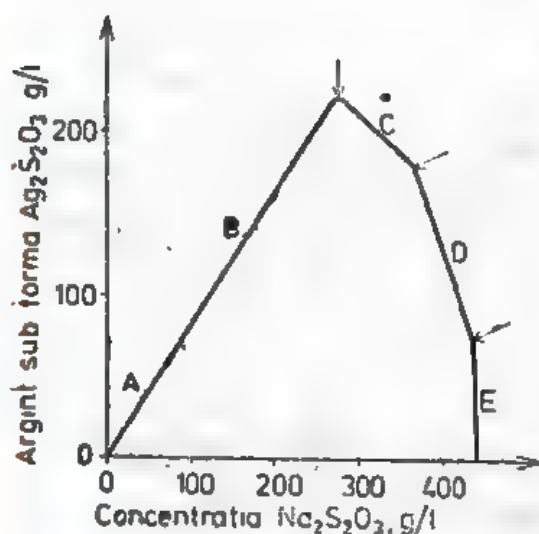
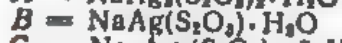
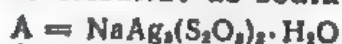


Fig. 4.1. Combinațiile complexe ale argintului formate la diferite concentrații de argint într-o soluție de tiosulfat de sodiu:



ficului de repartiție a complexilor argintului cu tiosulfatul se deduc următoarele:

a) Într-o soluție de halogenură de argint în care s-au introdus gradat anumite cantități de tiosulfat de sodiu se stabilește treptat un echilibru între un anumit complex cu argintul (A - - - E) și soluția considerată. Odată cu creșterea cantității de tiosulfat de sodiu introdusă, se formează mai întâi combinația $\text{Na}[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ și apoi $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mărind în continuare concentrația tiosulfatului de sodiu în soluție, scade cantitatea de argint posibil de transformat într-o combinație complexă. În funcție de concentrația tiosulfatului de sodiu, se obține în continuare complexul $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ și la exces de tiosulfat de sodiu,

$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. La circa 44 g tiosulfat de sodiu, adică valoarea concentrației de saturație, cantitatea de argint complexat este nulă, produsul format fiind $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

b) Cantitatea maximă de complecși ai argintului corespunde unei concentrații bine determinate a ionului tiosulfat în soluție. O valoare prea mică sau prea mare a concentrației ionului tiosulfat conduce la dizolvarea unei cantități scăzute de halogenură de argint. Această observație este totodată o indicație precisă pentru folosirea unor rețete de fixatori cu o concentrație optimă a ionului tiosulfat. Obiceiul din unele ateliere de fotoreproducere de a introduce cât mai mult tiosulfat în fixator, în speranța unei prelucrări cât mai rapide și complete este așadar neindicat.

c) În general, datele de literatură arată că la concentrații mici ale tiosulfatului de sodiu, sub 0,04 moli/l, se pot forma mai mulți complecși insolubili cum ar fi $\text{Na}_3[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$, $\text{Na}_6[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_5]$. La concentrații ceva mai mari ale tiosulfatului, aceștia pot trece în complecși ușor solubili în apă, cum ar fi: $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Deoarece identificarea din fixator a sărurilor complexe corespunde de obicei formulelor $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ și $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, prima cu solubilitate mică a doua cu solubilitate mare în apă, acestea reprezentând de altfel cele două etape ale fixării, în continuare se vor face referiri la ionul monotioargentic pentru complecșii insolubili și ionul ditioargentic pentru complecșii solubili.

2) *Natura și concentrația halogenurii de argint* (iodură, bromură, clorură legată de ionul argint) influențează sensibil cantitatea de argint transformată în complecși precum și solubilitatea acestora în soluția de tiosulfat.

Diagramele din fig. 4.2 [4] sînt construite asemănător cu cele din figura anterioară și exprimă starea de echilibru la formarea complexului tioargentic dintr-o soluție de halogenură de argint în care se crește

treplat concentrația ionului tiosulfat. Așadar, odată cu creșterea concentrației de ioni tiosulfat o cantitate mai mare de halogenură de argint este complexată iar la depășirea unei concentrații optime a ionilor tiosulfat

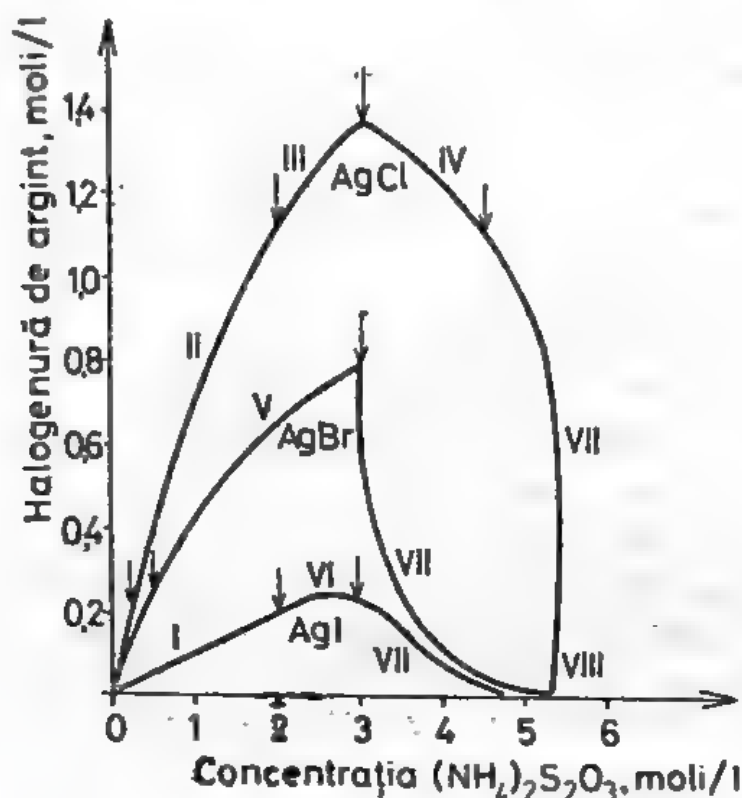


Fig. 4.2. Cantitatea de argint ce poate fi dizolvată într-o anumită cantitate de tiosulfat de amoniu în funcție de natura halogenurii de argint:

- I. AgHlg
- II. $\text{NH}_4\text{AgS}_2\text{O}_3$
- III. neidentificat
- IV. $(\text{NH}_4)_{12}\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4\text{Cl}_2$
- V. $(\text{NH}_4)_6(\text{AgS}_2\text{O}_3)_3\text{Br}$
- VI. $(\text{NH}_4)_2\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{I}_2$
- VII. $(\text{NH}_4)_8\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4\text{Hlg}_2$
- VIII. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$

cantitatea de halogenură complexată scade. Din analiza comparativă a celor trei diagrame ale fig. 4.2 rezultă în principal următoarele:

— Solubilitatea iodurii de argint este mai mică decât a bromurii de argint; clorura de argint are solubilitatea cea mai mare.

— Concentrația optimă de ioni tiosulfat pentru solubilizarea maximă este diferită de asemenea în func-

ție de natura halogenurii de argint. Astfel, o concentrație de pînă la 1 mol tiosulfat de amoniu/l produce o dizolvare optimă a iodurii de argint în timp ce pentru bromura și clorura de argint concentrația optimă scade pînă la 0,4 moli tiosulfat de amoniu/l.

— Excesul de tiosulfat conduce în toate cazurile la formarea unei cantități mai mici de complecși solubili. Într-o încercare practică de fixare în exces de tiosulfat de amoniu a unui film neexpus [4], s-a determinat după 25 ore solubilizarea unei părți din halogenura de argint, $HlgAg$, a emulsiei și transformarea celeilalte părți, 27%, în complexul $(NH_4)_9Ag(S_2O_3)_4Hlg_2$ ceea ce concordă bine cu interpretarea diagramelor experimentale.

— Prezența simultană în emulsia filmului a două sau trei halogenuri de argint influențează în felul următor solubilitatea: (iodura de argint chiar în cantități mici coboară solubilitatea generală a sărurilor de argint în stratul de emulsie; bromura și clorura de argint produc solubilizare ce variază liniar cu proporția concentrațiilor acestora între valorile corespunzătoare fiecărei halogenuri considerată separat [2].

3) *Natura cationului legat de anionul tiosulfat* asupra cantității de argint complexat poate fi dedusă din fig. 4.1, fig. 4.2, fig. 4.3 cît și din tabelul 4.2 [6]. Din analizarea comparativă a acestora rezultă:

— La concentrații apropiate de cele folosite în practică 1,0 M, solubilitatea halogenurilor de argint este mai mare în prezența tiosulfatului de amoniu decît în prezența tiosulfatului de sodiu sau potasiu, solubilitatea este apropiată pentru bromură-clorură și mai mare decît pentru iodură [7].

— La concentrații mai mari, de exemplu 4,5 moli tiosulfat, solubilitatea bromurii și iodurii de argint, comparativ cu cea a clorurii, este mai mică în prezența tiosulfatului de amoniu decît în prezența tiosulfatului de potasiu.

Asupra solubilității halogenurilor de argint se va reveni în legătură cu factorii de influență în fixarea filmelor fototehnice.

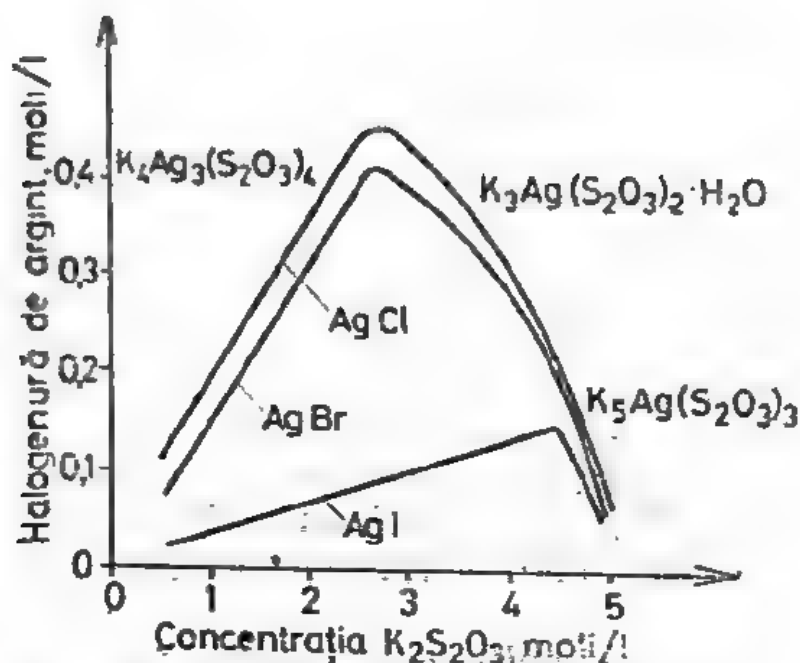


Fig. 4.3. Cantitatea de argint complexată de o soluție cu diverse concentrații de tiosulfat de potasiu în funcție de natura halogenurii de argint.

Tabelul 4.2

Solubilitatea halogenurilor de argint în tiosulfat de amoniu față de tiosulfat de potasiu

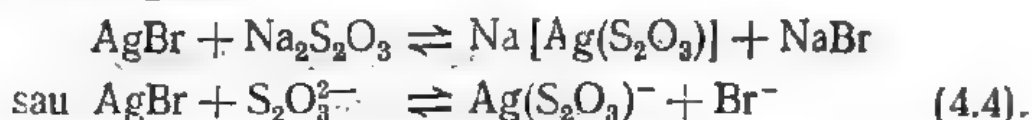
Halogenura de argint	Raportul	solubilitate în tiosulfat de amoniu solubilitate în tiosulfat de potasiu	
		1,0 M	4,5 M
AgCl	4	5	
AgBr	3	0,2	
AgI	2	0,27	

4.2. MECANISMUL FIXĂRII

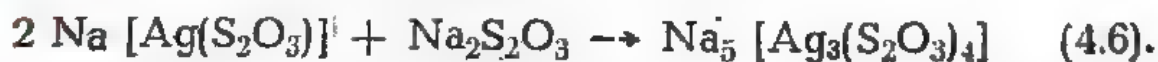
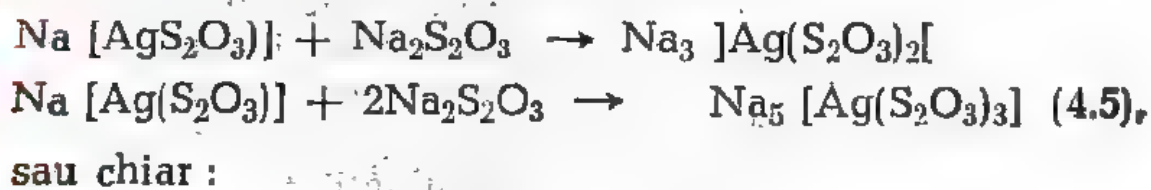
Operația de fixare are loc printr-un mecanism ce are în vedere difuzia reactanților și produșilor de reacție prin stratul gonflat al emulsiei filmului și reacția propriu-zisă de dizolvare a halogenurii de argint.

4.2.1. REACȚIILE DE CLARIFICARE ÎN EMULSIA FILMULUI

La introducerea filmului în baia de fixare are loc difuzia soluției în emulsia deja gomflată în baia anterioară de revelator. Ionul de tiosulfat se adsoarbe și la suprafața cristalelor de halogenură de argint nedevelopate. În general se admite că adsorbția este prima etapă a reacției de dizolvare a halogenurii de argint nedevelopată [8, 9 și 10]. Se formează în această etapă un complex monotioargentic insolubil adsorbit pe cristallul de halogenură :



Pentru concentrațiile obișnuite de ioni tiosulfat în fixator complexul monotioargentic reprezintă numai un compus intermediar ce va forma în a doua etapă complecși solubili. Astfel, prin continuarea difuziei, în exces de ioni tiosulfat complexul monotioargentic se transformă într-un complex solubil care se desoarbe trecând în soluția de fixator sub forma :



Dizolvarea halogenurii de argint este limitată de produsul de solubilitate la echilibrul existent între concentrația acesteia și concentrația ionilor componenți disociați în soluție, în felul următor :

Complexul de tip ditioargentic este disociat slab în soluție corespunzător cu valoarea produsului de solubilitate k la echilibrul :



Pe de altă parte, în soluție tinde să se stabilească, de asemenea, un echilibru între concentrația ionilor de bromură eliberați continuu prin reacția (4.4) și a ioni-

lor de argint prin reacția (4.7). Când produsul concentrației ionilor de argint și a celor de brom ating constanta de echilibru a halogenurii de argint,



reacția (4.4) de la stînga la dreapta încetează. Totuși, datorită consumării ionilor de bromură prin formarea unor complecși de tipul AgBr_3^{2-} , AgBr_5^{4-} , AgBr^+ (v. și tabelul 4.1) reacția de solubilizare (4.4) de la stînga spre dreapta continuă mai mult decît ar fi de așteptat [2].

4.2.2. DINAMICA GOMFLĂRII STRATULUI DE EMULSIE

Pentru o mai bună cunoaștere a detaliilor mecanismului de fixare, în continuare se vor urmări stadiile fixării prin dinamica gomflării stratului de emulsie a filmului. Din ob-

servarea graficului din fig. 4.4, reprezentînd variațiile de grosime la gomflarea stratului de emulsie pe durata operației de fixare, se despid următoarele:

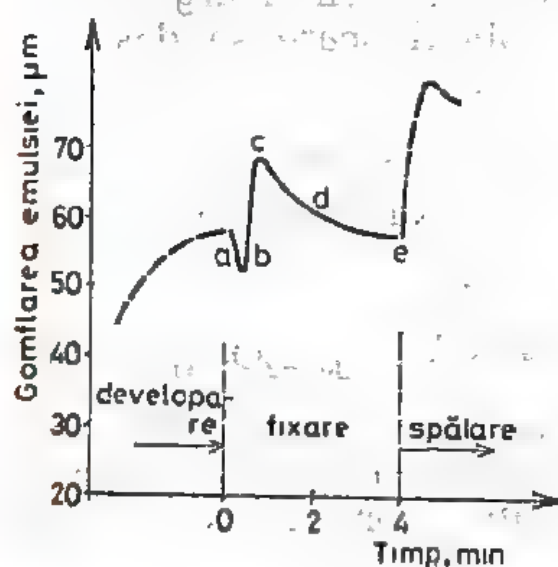


Fig. 4.4. Dinamica gomflării emulsiei unui film neexpus, în timpul prelucrării:

a, b, c, d, e — stadiile principale la gonflarea în soluția de fixator

a) La introducerea filmului în soluția de fixare are loc difuzia acesteia în grosimea emulsiei. Concentrația ionilor de tiosulfat în emulsie crește, producînd o scădere a grosimii stratului gonflat, ceea ce se observă în fig. 4.4. porțiunea a.

b) Odată cu adsorbția ionilor tiosulfat la suprafața cristalelor de halogenură de argint nedevopate și formarea complexului monotioargentic, începe „con-

sumul de fixator" având ca urmare scăderea concentrației ionilor tiosulfat. La începutul acestei perioade, reacția de formare a complexului monotioargentic și reacția de formare a complexilor solubili de tipul ditioargentic coexistă, dar determinantă este prima reacție. Spre sfârșitul perioadei, a doua reacție devine determinantă. Coborîrea concentrației sub un anumit nivel are ca efect gomflarea emulsiei, fig. 4.4 porțiunea b. Modificarea grosimii stratului de emulsie are loc numai în regiunile de densitate optică mai mică pe film, adică în regiunile cu o cantitate apreciabilă de halogenură de argint nedezvoltată. Dealtfel, numai în aceste regiuni se produce o variație a concentrației ionilor de tiosulfat, deci este îndeplinită condiția de modificare a gomflării.

c) Mecanismul de scădere a concentrației ionilor de tiosulfat datorită adsorbției la suprafața halogenurii de argint și apoi dizolvarea acesteia continuă pînă la solubilizarea tuturor cristalelor de halogenură. La un moment dat, se atinge un echilibru între cantitatea de ioni tiosulfat complexați și ioni tiosulfat liberi introduși prin difuzia fixatorului în strat. Situația corespunde punctului de inflexiune a curbei de gomflare, porțiunea c din fig. 4.4, și se identifică cu durata de clarificare. Durata de clarificare reprezintă intervalul de timp necesar solubilizării halogenurii de argint din emulsia filmului și se determină prin măsurarea duratei τ de timp între introducerea filmului în fixator și momentul observării vizuale cînd filmul devine transparent. În acest punct, consumul de ioni tiosulfat se limitează exclusiv la formarea complexilor solubili de tipul ditioargentic, etapa de adsorbție pe cristalele de halogenură cu formarea complexului monotioargentic fiind practic terminată.

d) Difuzia fixatorului proaspăt din soluție în stratul de emulsie continuă. O parte din ioni tiosulfat continuă reacția de formare a complexilor de tipul ditioargentic, iar altă parte se regăsesc sub formă de ioni liberi tiosulfat. Această creștere a concentrației

ionilor tiosulfat este confirmată de scăderea grosimii stratului de emulsie, fig. 4.4 porțiunea d.

e) Terminarea reacției de fixare are loc în momentul stabilirii unui echilibru între concentrația ionilor liberi de tiosulfat din strat și din baia de fixare. Încetarea variației grosimii stratului de emulsie, fig. 4.4 porțiunea e, confirmă acest stadiu și se identifică cu timpul de fixare completă.

Se admite în general că mărimea timpului de fixare completă este de circa două ori mai mare decât mărimea duratei de clarificare τ , deși, așa cum s-a determinat prin metoda de vizualizare Schlieren (subcapitolul 2.2 paragraful 3) schimbul de substanță la interfața lichid-film continuă un timp mult mai îndelungat.

4.2.3. VITEZA DE FIXARE

Din înșiruirea etapelor mecanismului de fixare în legătură cu reacțiile de formare a complexilor și dinamica gonflării stratului de emulsie a filmului rezultă următoarele procese fizico-chimice :

— difuzia agentului de fixare din soluție în stratul de emulsie ;

— solubilizarea halogenurii de argint nedevelopată ;

— difuzia complexilor tioargentici solubili din stratul de emulsie în soluție.

Așadar, fixarea depinde de un proces fizic (difuzia) și un proces chimic (solubilizarea halogenurii de argint). Cele două procese sînt determinante pentru viteza de fixare sau pentru durata de clarificare τ și în acest sens există două situații limită [8] :

1) Viteza reacției chimice este mai lentă decît procesul de difuzie prin strat. Această situație apare în cazul unui exces de ioni tiosulfat, astfel că reacția chimică de solubilizare a halogenurii de argint poate fi considerată mai lentă decît procesul de difuzie care

a asigurat excesul de ioni tiosulfat. Fixarea decurge după un proces de cinetică chimică.

2) Procesul de difuzie prin strat este mai lent decât viteza reacției chimice. Această situație apare în cazul când reacția chimică consumă la un moment dat o cantitate mai mare de ioni tiosulfat decât cea posibil de asigurat prin procesul de difuzie. Fixarea decurge după un proces de cinetică de difuzie.

Așadar, procesul cel mai lent determină tipul de cinetică a fixării precum și viteza fixării. În cazul în care viteza reacției chimice și a procesului de difuzie sînt comparabile, fixarea decurge după o cinetică mixtă. În tabelul 4.3 sînt exemplificate aceste situații pentru două concentrații extreme ale tiosulfatului în soluția de fixare și a halogenurii de argint în film [8].

Tabelul 4.3

Cinetica procesului de fixare în funcție de concentrația bromurii de argint în film și a tiosulfatului în fixator

Tipul stratului fotosensibil	Soluția de fixare și proprietatea sa	Cinetica procesului de fixare
Conține puțină AgBr	100 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ concentrații mici în stratul filmului	mixtă
Conține multă AgBr	"	apropiată de cinetica de difuzie
Conține puțină AgBr	400 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ concentrații mari în stratul filmului	apropiată de cinetica chimică
Conține multă AgBr	"	mixtă

Cinetica procesului de fixare poate fi exprimată și față de capacitatea fotografică a stratului, C_s , definită în paragraful 3.2.2.1. Cu cât valoarea C_s este mai mică decât unitatea (deficit de ioni tiosulfat în strat), cu atât cinetica procesului de fixare se apropie de cinetica de difuzie (1). Pentru valori C_s mai mari decât

unitatea (exces de ioni tiosulfat în strat), cinetica fixării se apropie de cea chimică (2).

1) Când fixarea are loc după cinetica de difuzie, factorii care accelerează difuzia conduc la scăderea duratei de clarificare τ . Dintre aceștia se prezintă în tabelul 4.4 [8] influența distrugerii stratului limită la interfața soluție-film prin agitare :

Tabelul 4.4

Influența concentrației tiosulfatului din fixator asupra gomflării emulsiei și duratei de clarificare în regim static sau dinamic

Caracteristicile stratului	Concentrație de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ g/l					
	750	500	360	180	100	25
Volumul de strat gomflat, ml/m ²	16	16	19	23	26	26
Capacitatea fotografică a stratului, C _s	1,3	1,0	0,7	0,45	0,30	0,07
Durata de clarificare-static/Durata de clarificare-agitare	1,4	1,4	2,0	2,8	4,7	6,5

— Pentru concentrații mici de tiosulfat în strat ($C_s < 1$), accelerarea procesului de fixare prin agitare crește cu cât concentrația de tiosulfat în fixator este mai mică — fixarea decurge după cinetica de difuzie.

— Pentru concentrații mari de tiosulfat în strat ($C_s > 1$) accelerarea procesului de fixare prin agitare rămâne practic la un nivel constant — fixarea decurge după cinetica chimică.

2) Când fixarea are loc după cinetica chimică, factorii care pot accelera reacția chimică conduc la scăderea duratei τ de clarificare. Dintre aceștia, în fig. 4.5 [8] se prezintă influența temperaturii și a schimbării solventului halogenurii de argint asupra fixării.

— Reacția chimică este mai rapidă în cazul tiocianatului de amoniu în comparație cu tiosulfatul de sodiu. Efectul global este mărirea vitezei de fixare prin

mărirea raportului durată de clarificare în tiosulfat de sodiu față de durată de clarificare în tiocianat de amoniu.

— Ridierea temperaturii accelerează reacția mai lentă, adică fixarea în tiosulfatul de sodiu, deci micșorează raportul amintit anterior.

Din distribuția concentrației în stratul de emulsie (scădere exponențială de la interfața soluție-film spre adâncimea stratului) precum și din tabelul 4.4, rezultă că viteza fixării scade pentru zonele cu halogenura situată în adâncimea stratului. Aceasta înseamnă că pentru zonele cu halogenura de argint din vecinătatea interfeței lichid-emulsie, procesul fixării este apropiat de cinetica chimică, iar pentru zonele din adâncimea stratului procesul fixării este apropiat de cinetica de difuzie. Aceasta explică modul de fixare a filmelor cu strat subțire prin cinetica mai apropiată de cea chimică și a filmelor cu strat gros prin cinetica mai apropiată de cea de difuzie.

Trebuie menționat și faptul că procesul de fixare este mai rapid pentru filmele cu strat subțire decât pentru cele cu strat gros. La cantități egale de halogenură nedevelopată, reacția chimică și implicit viteza de fixare sînt mai rapide pentru emulsia de granulație mai fină. Viteza procesului de fixare pentru cîteva dintre filmele fototehnice este dată în tabelul 4.5 sub forma duratei de clarificare τ , vitezei de clarificare $1/\tau$ și duratei de fixare considerată 2τ . Rezultatele sînt obținute prin folosirea unui fixator normal la 20°C și a unor filme neexpuse și negomflate (uscate).

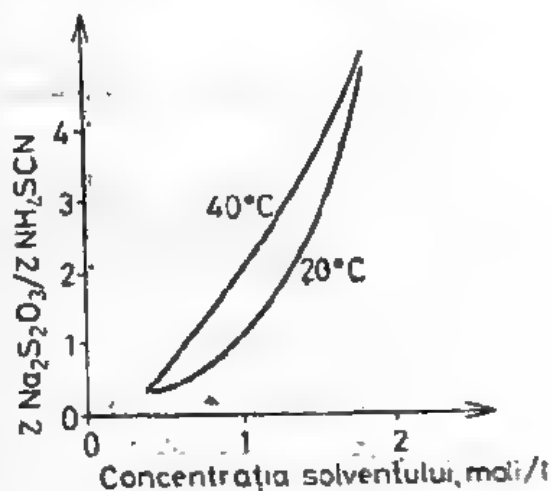


Fig. 4.5. Influența temperaturii și a solventului halogenurii de argint asupra vitezei de fixare exprimată prin raportul între durata de clarificare în soluția de tiosulfat de sodiu $\tau_{Na_2S_2O_3}$ și în soluția de tiocianat de amoniu τ_{NH_4SCN} .

Tabelul 4 5

Comportarea la fixare a filmelor cu strat de emulsie mai gros (semiton) și mai subțire (lith)

Viteza procesului	semiton mascare			line-lith		
	N33	P33	P135	FO6	FO 6	O 81p
Durata de clarificare, τ , s	60	65	25	47	75	45
Viteza de clarificare, $1/\tau$, s ⁻¹	1,6. $\cdot 10^{-2}$	1,5. $\cdot 10^{-2}$	4. $\cdot 10^{-2}$	2,1. $\cdot 10^{-2}$	1,3. $\cdot 10^{-2}$	2,2. $\cdot 10^{-2}$
Durata de fixare, 2τ , s	120	130	50	94	150	90

4.3. FACTORII DE INFLUENȚĂ ÎN FIXARE

Viteza de fixare și fixarea completă sînt factorii cei mai importanți pentru practica prelucrării filmelor fototehnice, valoarea acestora fiind impusă de destinația fiecărui material fotosensibil în parte, astfel că este explicabil interesul manifestat în determinarea influenței compoziției chimice (paragraful 4.3.1) și a factorilor de mediu asupra fixării (paragraful 4.3.2). Utilitatea imediată a determinării influențelor asupra vitezei de fixare și a fixării complete constă în stabilirea: rețetelor optime, indicațiilor de lucru pentru prelucrarea în tasă și mașina automată, deciziilor care trebuie luate în funcție de multitudinea de situații ce pot apărea în practică,

4.3.1. COMPOZIȚIA FIXATORULUI

O baie de fixare cuprinde unul sau mai mulți componenți de solubilizare a halogenurii de argint ne-developate, unul sau mai mulți componenți acizi și de conservare, un component de tanare a gelatinei.

Natura chimică și concentrațiile acestor componenți sînt determinante pentru viteza de fixare și pentru îndepărtarea cît mai completă a produșilor din stratul de emulsie.

4.3.1.1. IONUL TIOSULFAT

Fixarea este puternic influențată de concentrația ionului tiosulfat (1) și natura chimică a cationului legat de acesta (2).

1) *Concentrația ionului tiosulfat*, modificată în limite largi, influențează durata de clarificare τ prin dinamica gomflării stratului de emulsie (a) și difuzia în strat (b).

a) Față de curba de variație a grosimii stratului de emulsie prezentată în fig. 4.4 pentru o concentrație de circa 200 g/l tiosulfat de sodiu, se observă schimbări importante în cazul variației concentrației tiosulfatului de sodiu de la 100 g/l la 900 g/l (fig. 4.6) [11]:

— La concentrații scăzute, viteza reacției chimice este suficient de ridicată pentru a consuma o cantitate relativ mare de ioni tiosulfat, astfel că valoarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat este mică. În această situație, are loc gomflarea continuă a emulsiei pe tot parcursul fixării iar cinetica fixării este de tip difuzie.

— La concentrații mărite, viteza reacției chimice nu este suficient de mare pentru a consuma cantitatea de ioni tiosulfat disponibilă, astfel că valoarea concentrației de ioni liberi tiosulfat crește brusc, iar cinetica

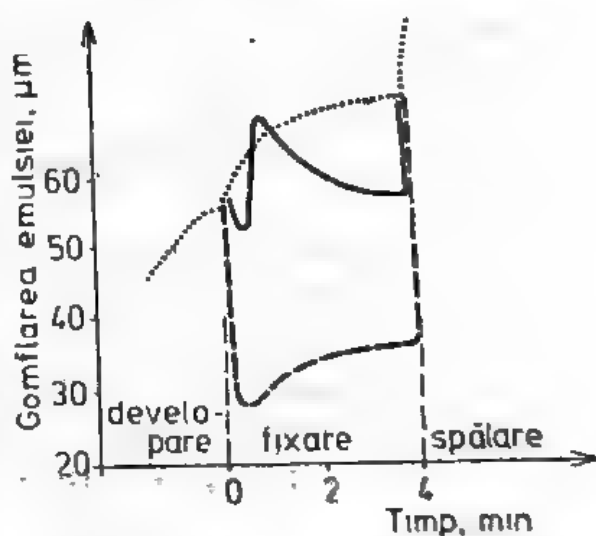


Fig. 4.6. Dinamica gomflării unui film neexpus, în timpul fixării în soluții cu diferite concentrații de tiosulfat de sodiu:

... 100 g/l — 200 g/l; --- 900 g/l

fixării este de tip chimic. Ca urmare a creșterii bruste a concentrației ionilor tiosulfat are loc o scădere a grosimii stratului de emulsie. În continuare, odată cu complexarea ionilor de tiosulfat scade concentrația ionilor liberi tiosulfat și grosimea stratului de emulsie are tendința de creștere. Totuși, pentru intervalul de timp considerat — 4 minute — lipsa vârfului curbei indică faptul că nu a fost încă realizată clarificarea filmului.

— La concentrații normale, au loc modificările stratului de emulsie prezentate în paragraful 4.2.2.

Pentru o mai bună înțelegere a modificărilor ce apar în dinamica gomflării stratului de emulsie în funcție de concentrația ionilor tiosulfat, este prezentat și graficul din fig. 4.7 pentru concentrații în soluție de 10%, 30%, 50%, și 60% tiosulfat de amoniu. Prin comparație, la diverse concentrații de tiosulfat se observă deplasarea vârfului curbei — deci a duratei τ de clarificare — spre valori mai mari de timp. Forma din a doua parte a curbei, după formarea vârfului, dă indicații asupra calității fixării. Cea mai bună situație o prezintă curba corespunzătoare soluției de 30% tiosulfat de amoniu.

Observațiile de mai sus sînt confirmate de determinările directe ale duratei τ de clarificare: valoarea acesteia este mai mare la concentrații extreme ale tiosulfatului și mai mică într-un domeniu de concentrație considerat optim, așa cum rezultă din fig. 4.8. Se face și aici observația că pe lângă prelungirea duratei de clarificare, calitatea fixării este necorespunzătoare, astfel că obiceiul de a lucra cu fixatori la concentrații prea mari de tiosulfat este dăunător.

b) Distribuția concentrației componentilor fixatorului în emulsie este de tipul descris în subcapitolul 2.1. Pe lângă scăderea exponențială a concentrației, în adîncimea stratului este de remarcat faptul că valoarea maximă a concentrației tiosulfatului în strat poate depăși valoarea concentrației în masa fixatorului [8]. Această „supraconcentrare” are loc numai în cazul unei soluții diluate de tiosulfat (de exemplu 0,1 M/l) și

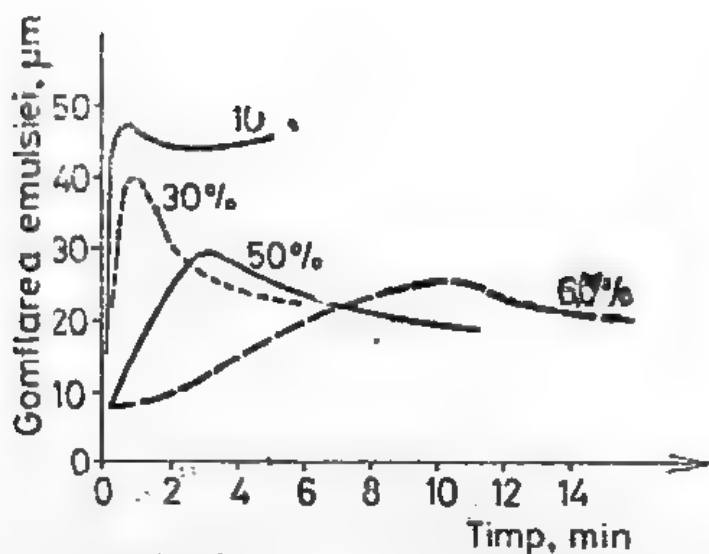


Fig. 4.7. Dinamica gonflării unui strat de emulsie în soluții de tiosulfat de amoniu la diferite concentrații.

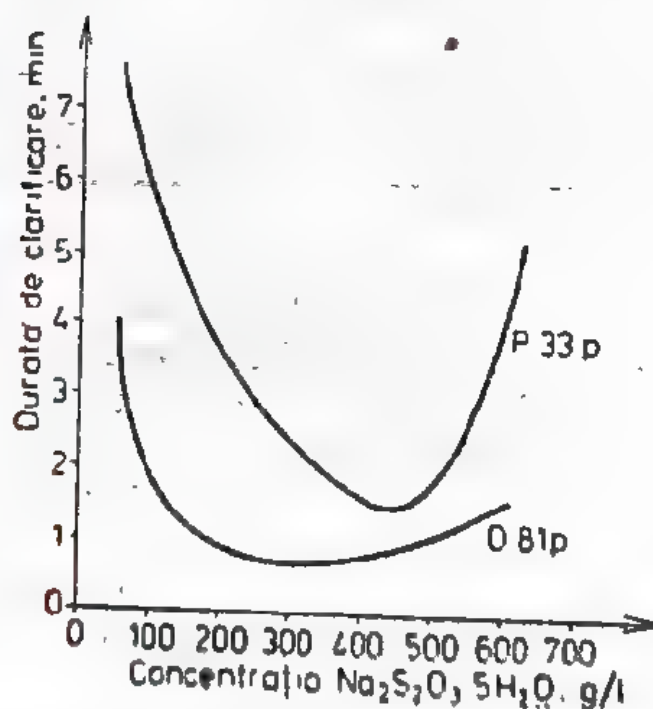


Fig. 4.8. Influența concentrației soluției de fixare asupra duratei de clarificare. Concentrația optimă a tiosulfatului în fixator corespunde valorii minime a duratei de clarificare.

se explică prin aceea că, pe lângă ionii liberi ce participă la difuzia în strat, tiosulfatul se poate și lega de gelatină, astfel încât concentrația totală este mai mare decât în masa fixatorului. Cu timpul, în mod deosebit în etapa finală a fixării, atunci când consumul de tiosulfat încetează, se ajunge la o uniformizare a concentrației tiosulfatului pe întreaga adâncime a emulsiei.

În tabelul 4.6 sînt trecute vitezele de înaintare în adîncimea stratului de gelatină a frontului de tiosulfat

Tabelul 14.6

Viteza de deplasare a unor soluții de tiosulfat în adîncimea unui strat de gelatină

Concentrația tiosulfatului de sodiu, M/l	Viteza de deplasare a frontului, $\mu\text{m}/\text{min}$ după următoarele perioade de timp, s.							
	2	7	10	12	18	25	30	40
0,1	450	400	270	300	130	115	—	75
0,5	700	—	230	200	160	70	75	90
1,0	750	450	300	—	200	—	66	60

pentru trei soluții cu concentrații diferite. Determinările s-au făcut pentru un gel de 8% gelatină [13] cu metoda descrisă în subcapitolul 2.2 paragraful 1. Se observă că viteza de înaintare a frontului de tiosulfat în adîncimea stratului de gel scade în timp și că creșterea concentrației tiosulfatului în soluție produce o accelerare a difuziei numai în primele secunde. Concentrația mărită conduce la degomflarea (contractarea) stratului în imediata vecinătate a interfeței lichid-strat, aceasta constituind o barieră în calea înaintării rapide în continuare a frontului de tiosulfat.

2) *Cationul legat de ionul tiosulfat* influențează durata de clarificare datorită modificării vitezei de difuzie prin strat și reacției chimice de fixare. Cele două modificări au loc simultan, astfel că este dificil de separat influența flocărilor asupra efectului global — viteza de fixare.

Cu o metodă asemănătoare celei descrise în subcapitolul 2.2 paragraful 1 s-a determinat coeficientul de difuzie D printr-un gel de 8,3% gelatină [14]. Pentru soluțiile cu concentrație 1,0 M în cloruri ale cationilor amoniu, potasiu, sodiu, litiu în prezența tiosulfatului 0,01 M s-au obținut următoarele valori ale coeficientului de difuzie D :

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_4^+ & 1,17 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{Na}^+ \quad 0,84 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s} \\ \text{K}^+ & 1,09 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{Li}^+ \quad 0,49 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s} \end{array}$$

Această ordonare a cationilor este confirmată de fig. 4.9 și tabelul 4.7 unde poate fi observată, prin com-

Tabelul 4.7

Influența cationului sării de tiosulfat asupra duratei de clarificare

Cationul sării de tiosulfat	Concentrația optimă la 15°C, %	Durata de clarificare, s
Calciu, Ca^{2+}	55	240
Sodiu, Na^+	40	115
Potasiu, K^+	30	240
Amoniu, NH_4^+	15	80

parație ca efect global asupra duratei de clarificare τ , influența cationului legat de anionul tiosulfat: Li^+ , Na^+ , MH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , [2]. Se desprind următoarele concluzii:

— Pentru fiecare compus există un domeniu optim de concentrație la care durata de clarificare τ este minimă și fixarea completă.

— Tiosulfatul de potasiu este mai puțin eficient pentru fixare decât tiosulfatul de sodiu, iar rezultatele cele mai bune se obțin cu tiosulfatul de amoniu.

Interpretarea comparativă a curbelor de gonflare a stratului de emulsie în contact cu soluțiile molare de

tiosulfat de amoniu și tiosulfat de sodiu (fig. 4.10) [11], arată că :

— Reacția chimică decurge mai rapid în cazul tiosulfatului de amoniu, astfel că prima scădere a grosimii stratului este mai puțin evidentă decât la curba corespunzătoare soluției de tiosulfat de sodiu.

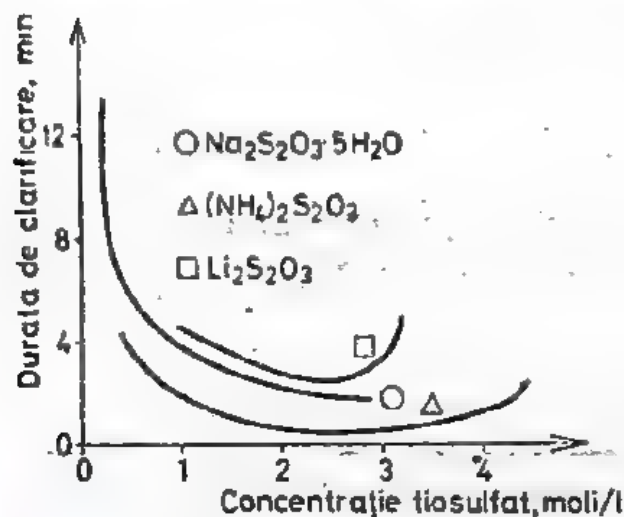


Fig. 4.9. Influența cationului legat de anionul tiosulfat și a concentrației soluției de fixare asupra duratei de clarificare.

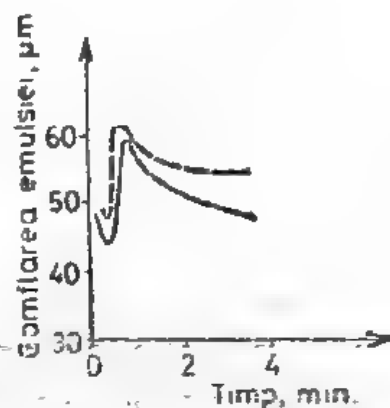


Fig. 4.10. Comparație între dinamica gomflării unei emulsii într-un fixator cu tiosulfat de sodiu — și cu tiosulfat de amoniu ---.

— Vîrfurile curbei este mai scăzut și apare mai rapid la curba reprezentînd soluția de tiosulfat de amoniu.

— Aplatizarea curbei sau echilibrarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat din strat și din masa lichidului apare mai rapid la curba reprezentînd soluția de tiosulfat de amoniu. În acest fel, durata totală a fixării complete este mai mică pentru soluția conținînd tiosulfatul de amoniu.

Datorită scăderii accentuate a duratei de clarificare τ , o importanță deosebită pentru practică o au fixatorii ce conțin tiosulfat de amoniu sau compușii cu cationul amoniu (de exemplu NH_4Cl) adăugați la fixatorii cu tiosulfat de sodiu. Fig. 4.11 prezintă pentru un film de tip semiton și unul de tip lith durata de clarificare în băile conținînd concentrații variabile de

tiosulfat de sodiu și de tiosulfat de amoniu (filme, neexpuse, negomplate, temperatura 22°C, menținute vertical — static).

Dacă pentru cationul amoniu legat de anionul tiosulfat se constată întotdeauna o scădere evidentă a duratei de clarificare comparativ cu tiosulfatul de sodiu, pentru cationul amoniu sub forma clorurii de amoniu introdus în soluții ce conțin tiosulfat de sodiu efectul este discutabil: numeroși autori au studiat acest efect și rezultatele nu au fost întotdeauna aceleași. Există indicații de folosire a unor mici concentrații de clorură de amoniu 4 g/l într-o soluție diluată de tiosulfat de sodiu, 20%, pentru care se obține o micșorare a valorii τ . Pentru soluții de tiosulfat de sodiu cu concentrații mai mari, 40%, însă se prelungește durata de clarificare [15]. Prin adăugarea de clorură de amoniu 15% față de concentrația tiosulfatului de sodiu într-o baie normală de fixare s-a obținut o prelungire a duratei τ de clarificare cu circa 20% așa cum rezultă din tabelul 4.8.

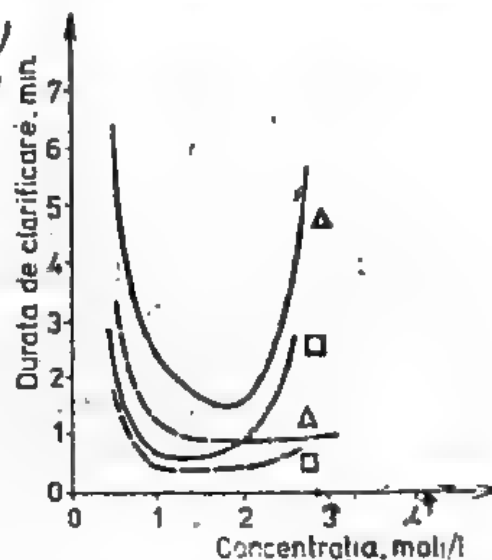


Fig. 4.11. Durata τ de clarificare a unui film în semitonuri Δ P 33p și lith \square O 81 p, în funcție de concentrația unor fixatori cu tiosulfat de sodiu — și respectiv cu tiosulfat de amoniu ---.

Tabelul 4.8

Prelungirea duratei de clarificare în cazul adăugării unei cantități mai mari de clorură de amoniu la un fixator normal

Filmul	FU 2	N 33	FO 5	O 81p
Durata de clarificare, s				
Fixator normal	35	60	47	43
+15% NH_4Cl	40	85	60	60

Se consideră în general că efectul de micșorare a duratei de clarificare este evident la emulsiile ce conțin iodură de argint și că fixarea în prezența cationului amoniu poate genera mai ușor formarea de sulfură de argint în timpul păstrării mai îndelungate a filmelor. Această ultimă observație nu este însoțită de toți autorii, iar pentru filmele fototehnice încercate în condiții practice, noi nu am observat efecte secundare datorate conținutului rezidual rămas după operația de spălare și uscare.

În paragraful 4.1.1. s-a arătat că pentru condițiile impuse unui agent de solubilizare a halogenurii de argint nedevelopate, ionul de tiosulfat este cel mai convenabil și ca atare cel mai răspândit în majoritatea fixatorilor. Cu titlul informativ, sînt prezentate în fig. 4.12 sub formă calitativă vitezele de fixare și pen-

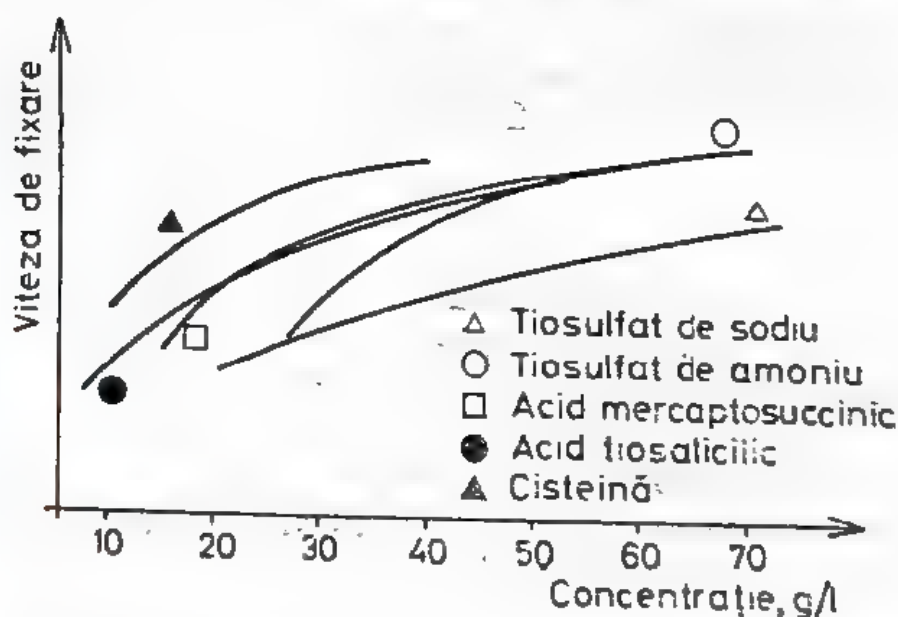


Fig. 4.12. Influența agentului de solubilizare din fixator asupra vitezei de fixare (prezentare calitativ-comparativă).

tru alți solubilizatori mai puțin folosiți (sau folosiți la procese de prelucrare speciale) ai halogenurii de argint: cisteina, acidul mercaptosuccinic, acidul tiosalicilic și, pentru comparație, tiosulfatul de amoniu și de sodiu [16].

4.3.1.2. COMPONENTII ACIZI ȘI DE CONSERVARE

Pe lângă sarcina principală a băii de fixare — dizolvarea halogenurii de argint nedezvoltate — aceasta trebuie să asigure și următoarele două funcții:

— prevenirea continuării reacției de dezvoltare sub influența reducătorilor prezenți în stratul de emulsie și a colorării acestuia;

— prevenirea descompunerii tiosulfatului după o perioadă de folosire.

Pentru rezultatele bune obținute în prevenirea acestor efecte, fixatorii acizi au o largă răspândire în practică. Se consideră că o valoare de până la 6,0 a pH-ului în fixator este suficientă pentru compensarea alcalinității introduse de filmul prelucrat în revelator. Pentru asigurarea unei durate mai mari de constanță a pH-ului se folosesc perechile de compuși tampon cum ar fi: sulfitul de sodiu — bisulfitul de sodiu sau acetatul de sodiu — acidul acetic. În concentrație de câteva procente, aceștia asigură neutralizarea alcalinității revelatorului. Capacitatea tampon a fixatorului poate fi menținută mai bine prin trecerea prealabilă a filmului printr-o baie de stop conținând o soluție slabă de acid acetic în apă. Coborîrea pH-ului deși necesară pentru compensarea alcalinității revelatorului, este defavorabilă stabilității chimice a tiosulfatului. În mediu acid, soluția de tiosulfat se descompune cu formarea de sulfit și sulf coloidal:



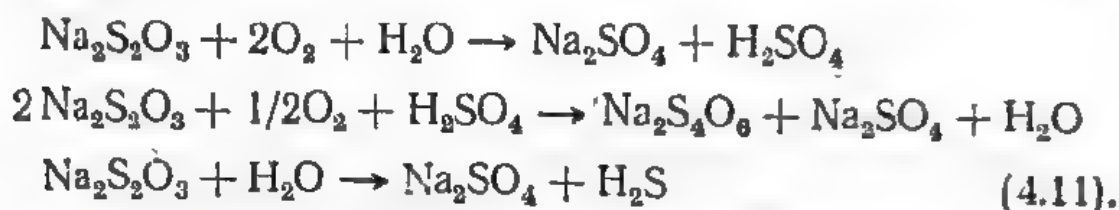
sau în continuare:



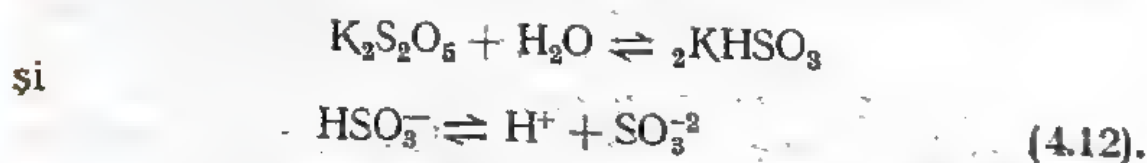
Reacția (4.9) este foarte lentă spre deosebire de reacția (4.10) care este foarte rapidă. Astfel, stabilitatea tiosulfatului se menține până la un moment dat când începe reacția (4.9) cu formarea de sulf coloidal observat prin îngălbenirea, opacizarea soluției și formarea unui depozit galben. Durata de la prepararea soluției până la formarea sulfului coloidal este și un mod de

exprimare cantitativă a stabilității tiosulfatului. Stabilitatea tiosulfatului scade odată cu coborîrea pH-ului, aceasta accentuându-se mai mult sub valoarea $\text{pH} = 5$.

În continuare, în special în prezența unui catalizator de exemplu, pot avea loc descompuneri ale tiosulfatului pînă la politionați, acid sulfuric, hidrogen sulfurat, bioxid de sulf după următoarele reacții probabile [8]:



La prevenirea descompunerii tiosulfatului în soluție contribuie sulfitul de sodiu, metabisulfitul de sodiu sau de potasiu. Metabisulfitul (de fapt un piro-sulfat) prin disociere în soluție apoasă asigură pe lângă concentrația de ioni sulfit necesară prevenirii reacției (4.9) și aciditatea necesară compensării alcalinității revelatorului:

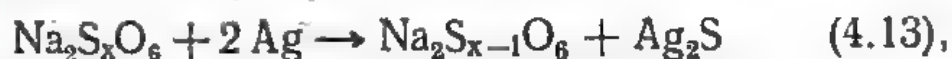


Excesul de ioni sulfit nu permite deplasarea reacției (4.9) spre dreapta [2]. Din determinările efectuate asupra unei soluții conținând tiosulfat și sulfit au rezultat următoarele:

- concentrația de tiosulfat rămîne relativ constantă;
- concentrația sulfitului scade treptat;
- descompunerea tiosulfatului după reacția (4.9) sau (4.11) are loc la scurt timp după dispariția completă a sulfitului. Aceste constatări sînt confirmate și de alte încercări în care s-a reușit îmbunătățirea stabilității tiosulfatului prin mărirea concentrației de sulfit și diluarea soluției de fixare. Mărirea concentrației sulfitului pentru o mai bună prevenire a descompunerii tiosulfatului este însă limitată de solubilitatea sa. Ridicarea pH-ului pentru prevenirea descompunerii tio-

sulfatului este de asemenea limitată, deoarece nu se asigură o neutralizare corespunzătoare a revelatorului. Totodată folosirea componenților de tanare impune valori de pH în domeniul acid.

Ar mai fi de semnalat și faptul că în băile acide de fixare poate avea loc o dizolvare a argintului din imagine, așa-numita coroziune a argintului. Efectul este mai evident la o anumită compoziție a fixatorului și la filmele cu granulația fină a argintului imaginii. Printre cauzele coroziunii argintului au fost semnalate acțiunea oxigenului dizolvat în fixator, bioxidul de sulf rezultat din băile acide de fixare (îndeosebi cele cu metabisulfid de potasiu) și în special pH-ul acid al fixatorului [2]. Mediul acid, oxigenul din aer, creșterea temperaturii accelerează cinetica de descompunere a tiosulfatului (reacțiile 4.9 și 4.11). Într-un studiu detaliat M. Nicolae [17] stabilește că produșii de descompunere ai tiosulfatului (politionații $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ și sulf coloidal) sunt răspunzători de acțiunea de coroziune asupra argintului după reacția:



4.3.1.3. COMPONENTII DE TANARE

În practica prelucrării filmelor apar situații când în etapa de fixare, de spălare sau de uscare se produce o deformare, o curgere a stratului de emulsie. Sînt cunoscute: alungirile literelor de text sau imaginilor, gonflarea exagerată a gelatinei urmată de desprinderea de suportul filmului etc. Această deformare a stratului de emulsie poate avea mai multe cauze: tanarea și stabilitatea necorespunzătoare a stratului de gelatină datorate unei rețete de fabricație insuficient studiată, condițiile necorespunzătoare de prelucrare în tasă sau mașina automată (temperatura prea ridicată, solicitarea mecanică asupra stratului la antrenarea prin rolele aparatului automat de prelucrare etc.).

Comportamentul stratului de gelatină al filmului poate fi testat practic prin încercarea caracteristicilor

mecanice ale acestuia fie în succesiunea băilor de prelucrare obișnuite la valorile normale de temperatură, fie mai exact prin determinarea așa-numitului punct de înmuiere sau topire a gelatinei (v. paragraful 1.1). În acest ultim caz, caracteristicile mecanice ale gelatinei sînt considerate acceptabile dacă temperatura de înmuiere a gelatinei are o valoare suficient de mare [18].

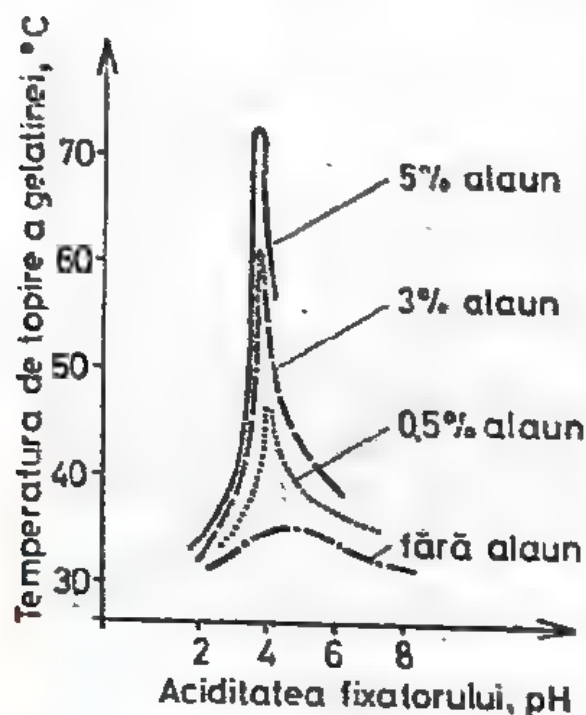


Fig. 4.13. Dependența rezistenței mecanice a stratului de emulsie, exprimată prin temperatura de topire a gelatinei, în funcție de concentrația alaunului de aluminiu în fixator la diverse valori de pH ale acestuia.

temperatura de topire, crește odată cu concentrația de alaun în soluție și pe de altă parte că efectul de tanare este sensibil numai în domeniul $\text{pH} = 4$. Așadar, folosirea compușilor de tanare este specifică fixatorilor acizi, de exemplu cu acidul acetic. Domeniul optim de pH poate fi deplasat până la $\text{pH} = 6,5$ dacă în locul acidului acetic se folosește acidul boric. Aceasta previne dealtfel și formarea hidroxidului de aluminiu la $\text{pH} = 4,2$ [2].

Remediul acestor defecțiuni îl constituie introducerea în baia de fixare a unor compuși chimici cu acțiune tanantă asupra gelatinei. Cei mai răspândiți compuși de tanare sînt alaunii de potasiu și sodiu, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ și $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$, clorura și sulfatul de aluminiu, AlCl_3 și $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, alaunii de crom $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ și $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2$. Principala restricție de lucru în cazul alaunului este domeniul pH-ului soluției de fixare. Din fig. 4.13 rezultă pe de o parte faptul că tanarea stratului de gelatină, exprimată prin

Adausul de alaun prelungește durata de clarificare, așa cum rezultă și din fig. 4.14, reprezentând fixarea unui film rapid Cuprix RP într-un fixator G388c diluat 1:4 părți apă corespunzător unei concentrații de 1,0 M tiosulfat de amoniu și la diverse volume de soluție Aditan adăugate [19].

Pentru același tip de film, rezultă din fig. 4.15 și influența concentrației optime a tiosulfatului de amoniu

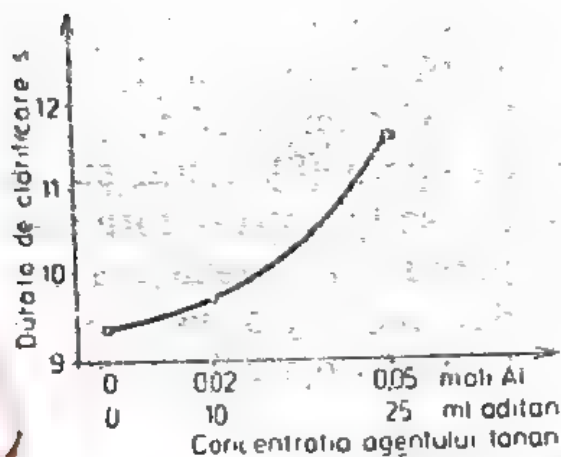


Fig. 4.14. Dependenta duratei τ de clarificare de concentrația alaunului de aluminiu într-un fixator tip G 388 c.

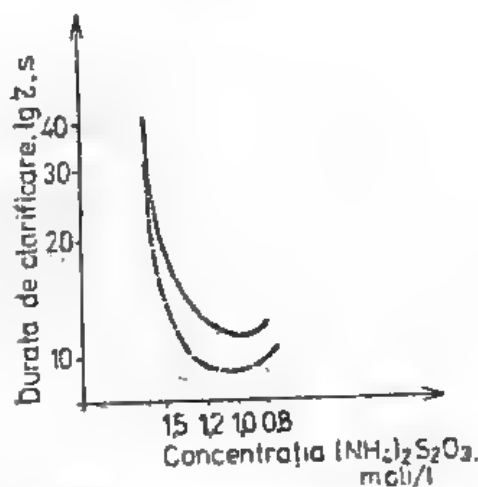


Fig. 4.15. Influența concentrației tiosulfatului de amoniu asupra duratei de clarificare în prezența și în absența alaunului de aluminiu; — 25 ml Aditan (0,05 moli Al) --- 0 ml Aditan.

pentru o soluție ce conține 25 ml Aditan, adică 0,05 moli aluminiu [19]. Temperatura acționează așa cum este de așteptat, în sensul reducerii duratei de clarificare, fără să afecteze alura curbei. De remarcat că concentrațiile molare ale tiosulfatului de amoniu se obțin prin diluarea fixatorului concentrat G388c în felul următor: 1,5 moli tiosulfat de amoniu din diluarea soluției G388c în raportul 1:2 părți apă, 1,2 moli din 1:3 părți apă, 1,0 moli din 1:4 părți apă, 0,8 moli din 1:5 părți apă, 0,6 moli din 1:7 părți apă.

Modificările asupra duratei τ de clarificare sînt confirmate de dinamica gomflării emulsiei în băi de

fixare cu și fără componentul de tanare. Creșterea grosimii stratului de emulsie este limitată de prezența alaunului de aluminiu (fig. 4.16) [11]. Prezența alaunului în baia de fixare ca de altfel și a acidului acetic produce schimbări importante și în etapa de spălare cu apă [20].

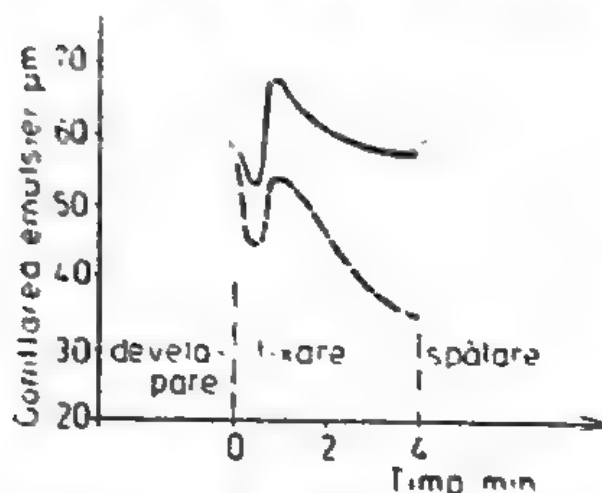


Fig. 4.16. Comparatie între dinamica gonflării stratului de emulsie într-o soluție de fixator cu --- și fără alaun de aluminiu —.

În afara compuşilor de tanare amintiți, efecte asemănătoare prezintă: acizii oxalic, tartric, lactic precum și sărurile lor de sodiu [8]. Ionul sulfat de sodiu sau formolul produc de asemenea reducerea grosimii stratului de emulsie gonflat.

4.3.1.4. EPUIZAREA FIXATORULUI

La prelucrarea filmelor în baia de fixare, după o perioadă de folosire se produce așa-numita epuizare sau uzare a fixatorului. Epuizarea fixatorului constă în modificarea compoziției și a concentrației componentelor fixatorilor după cum urmează:

- creșterea concentrației argintului complexat (1) precum și a ionilor de halogenură (2);
- micșorarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat (3) și existența altor componente (4).

1) **Concentrația argintului complexat** cu ionii de tiosulfat crește odată cu suprafața de film prelucrat și depinde de tipul de film și procentul de halogenură nedevelopată.

Conținutul maxim de argint posibil de acumulat în fixator este de 6—10 g Ag/l fixator preparat cu tiosulfat de sodiu și 10—15 g Ag/l fixator preparat cu tiosulfat de amoniu. Valori mai mari sînt dificil de obținut în condițiile păstrării unei fixări complete cores-

punzătoare. În practica curentă, conținutul real de argint este însă mai mic față de aceste valori cu 10—30 %.

Valoarea mică a concentrației de argint (0,06 moli Ag față de concentrația tiosulfatului 1,0 moli) se explică printr-un efect de inhibare a vitezei de fixare peste o anumită concentrație a complexilor argintului cu tiosulfatul [19]. Influența directă a concentrației de argint asupra fixării a fost determinată prin introducerea de bromură de argint în soluția de fixare și urmărirea modificării duratei τ de clarificare (fig. 4.17) [8].

Pe lângă prelungirea duratei de clarificare, prezența argintului complexat delimitează mai strict concentrația optimă a tiosulfatului în rețeta fixatorului (fig. 4.18) [19]. Efectul se accentuează mult odată cu creșterea temperaturii. Valori diferite față de concen-

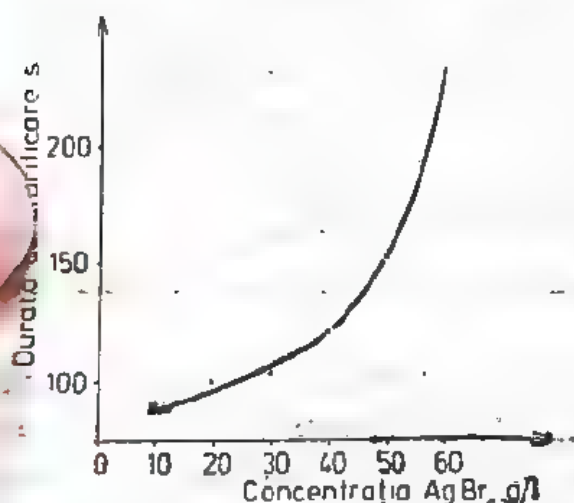


Fig. 4.17. Creșterea duratei τ de clarificare odată cu mărirea concentrației de argint în fixator.

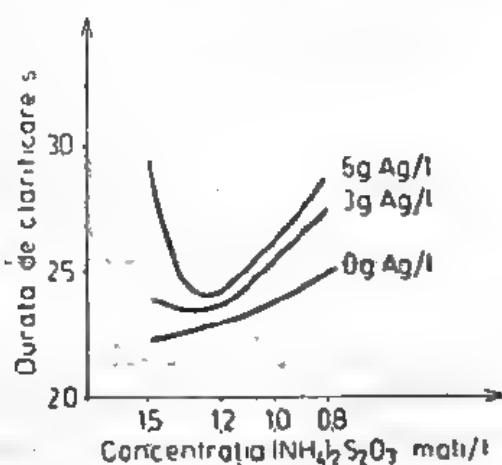


Fig. 4.18. Micșorarea limitelor concentrației optime de tiosulfat odată cu creșterea concentrației de argint în fixator la 40°C.

trația optimă de tiosulfat conduc astfel la prelungiri importante ale duratei de clarificare [19].

Se semnalează de asemenea faptul că sărurile complexe de argint se pot adsorbi de către gelatină sau chiar de către argintul imaginii. Adsorbția se accentuează în băile acide, pentru valori ale pH-ului sub 4,9 corespunzătoare punctului izoelectric al gelatinei,

de exemplu în cazul fixatorilor tananți care, așa cum s-a arătat, acționează în mediu acid. În anumite condiții și în timp, complexii se pot descompune producând colorarea stratului prin formare de sulfuri.

2) **Concentrația ionilor de halogenură** în fixator crește odată cu suprafața de film prelucrată. Ionii de bromură și clorură (de exemplu sub forma sării de sodiu sau potasiu) nu produc modificări importante în viteza de fixare. Spre deosebire de aceștia, ionii de iodură modifică durata σ de clarificare (v. și paragraful mită limită, mai puțin influențată de iodură. Aceasta

Tabelul 4.9

Influența concentrației halogenurilor alcaline din fixator asupra duratei τ de clarificare (s)

Tipul halogenurii	Concentrația halogenurii, g/l										
	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2	10	20	40	80
NaCl	73	—	—	—	—	—	—	72	69	45	49
NaBr	73	—	—	—	—	—	—	73	72	84	81
KI	73	82	91	107	147	227	558	—	—	—	—

comportare deosebită este confirmată și de dinamica gomflării emulsiei într-un fixator proaspăt cu tiosulfat de sodiu în care s-au adăugat 0,5 g/l iodură de sodiu, prin lățirea vârfului în zona corespunzătoare duratei de clarificare (v. paragraful 4.2.2.). Comportarea fixatorului preparat cu tiosulfat de amoniu este, până la o anumită limită mai puțin influențată de iodură. Aceasta rezultă și din fig. 4.19, unde este prezentată variația duratei τ de clarificare în funcție de creșterea concentrației de potasiu, pentru două soluții de fixare ce conțin 15% și 25% tiosulfat de amoniu: la concentrație mai mică, durata de clarificare se modifică brusc pentru concentrații ale iodurii ce depășesc 0,32 g/l [8].

În prezența iodurii provenite din unele filme, în baia de fixare (tiosulfat de amoniu) a mașinii automate

de prelucrare se poate forma odată cu epuizarea fixatorului un precipitat cristalin. Apariția are loc în timpul lucrului sau de obicei peste noapte. Din analizarea precipitatului cules de pe valurile de antrenare

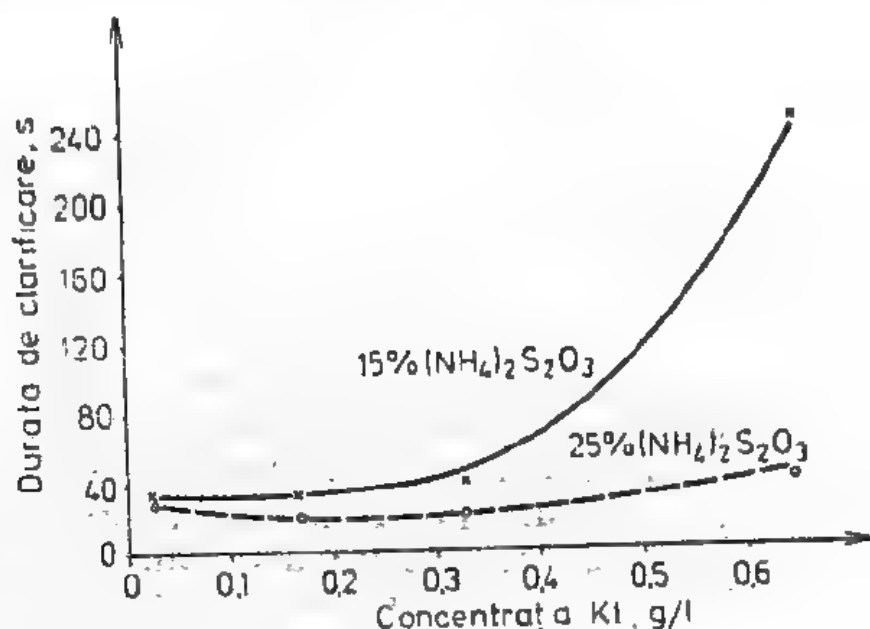


Fig. 4.19. Creșterea duratei τ de clarificare cu concentrația de iodură într-un fixator cu conținut mai mic (15%) față de un conținut mai mare (25%) de tiosulfat de amoniu.

ale mașinii a rezultat prezența argintului (Ag^+ , 40%), amoniului (NH_4^+ , 6%), tiosulfatului ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 38%), iodurii (I^- , 13%) [21]. Dacă regenerarea este corectă și concentrația tiosulfatului este menținută aproximativ constantă, este de așteptat ca formarea precipitatului să aibă loc numai la prelucrarea unor cantități suficiente de film ce conțin iodură de argint. În cazul mașinilor prevăzute cu pompe de recirculație, precipitatul se poate reține pe filtre exterioare ușor accesibile pentru curățire.

3) Concentrația ionilor liberi de tiosulfat scade ca urmare a complexării cu argintul (a), diluării soluției prin transferul de soluții preluate de film (b), și adsorbției la argintul imaginii (c).

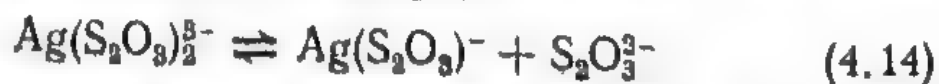
a) Complexarea cu argintul decurge conform reacțiilor de fixare cunoscute din paragraful 4.2.1. Con-

ținutul de ioni liberi tiosulfat scade odată cu creșterea concentrației complexilor tioargentici solubili.

b) Diluarea soluției de fixator și implicit micșorarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat se produce pe de o parte la aducerea unei cantități de revelator odată cu filmul (concentrație nulă de tiosulfat) și pe de altă parte la scoaterea unei cantități de fixator odată cu trecerea filmului în baia următoare pentru spălare. Concentrația de tiosulfat în film poate fi mai mare decât în soluția din baia de fixare.

c) Adsorbția ionilor de tiosulfat la suprafața argintului imaginii a fost estimată la un raport de un ion tiosulfat pentru trei atomi de argint. După fixarea unui film expus și spălarea pînă la eliminarea tiosulfatului rezidual, verificată pe o zonă fără imagine, s-a constatat că reținerea acestuia în zona cu imagine a fost proporțională cu densitatea optică a imaginii [22]. Același fenomen de reținere a tiosulfatului de către argint s-a observat și în cazul tratării filmului în baia de slăbire cu fericianură urmată de fixarea cu tiosulfat. Tiosulfatul adsorbit nu este stabil în timp. Acesta reacționează cu argintul formînd sulfura de argint, Ag_2S . Schimbări rapide se produc în special la păstrarea filmului în condiții de umiditate ridicată [23]. Adsorbția este micșorată de prezența iodurii [24].

Urmarea directă a micșorării concentrației ionilor de tiosulfat este prelungirea duratei de fixare și în anumite situații formarea unor complecși tioargentici cu solubilitate redusă. Într-adevăr, odată cu epuizarea are loc micșorarea raporturilor dintre concentrația ionilor liberi de tiosulfat și concentrația complexilor tioargentici solubili din strat $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{5-}]$. În lipsa excesului de ioni liberi de tiosulfat apare posibilitatea descompunerii complexilor pînă la formele complexate nesolubile de tipul AgS_2O_3^- :



Într-o soluție de fixator proaspăt, excesul de ioni liberi tiosulfat poate deplasa echilibrul reacției (4.14) de la dreapta spre stînga împiedicînd astfel formarea

complexului tioargentic insolubil. Dacă totuși reacția are loc de la stînga spre dreapta, de exemplu în cazul fixatorilor uzați, complexul insolubil rămîne în stratul filmului, nefiind îndepărtat nici în urma operației de spălare cu apă. În timp, există pericolul colorării stratului fotografic datorită descompunerii complexului pînă la sulfura de argint. Colorarea este cu atît mai supărătoare și pentru motivul că se accentuează în zonele luminoase ale imaginii, adică acolo unde cantitatea de săruri complexate prin solubilizare a fost mai mare.

Prevenirea deplasării echilibrului reacției (4.14) de la stînga spre dreapta în operația de fixare a filmelor poate fi realizată prin două căi :

— Folosirea fixatorului atîta timp cît există garanția că nu este depășit un anumit grad de epuizare. Procedul poate fi aplicat în cazul unei producții constante ca tip de film, producție zilnică etc., la care poate fi determinată o anumită normă de consum în litri fixator/m² film prelucrat. O perfecționare a acestui procedeu o reprezintă regenerarea fixatorului adoptată în mod deosebit la prelucrarea automată a filmelor.

— Folosirea a două băi de fixare, cea de a doua baie conținînd fixator proaspăt. Prezintă avantajul unui consum înaintat al tiosulfatului prezent în prima baie și asigurării solubilizării complete a complecșilor insolubili din strat. Procedul este aplicat în special filmelor ce urmează să fie folosite și după o perioadă mai îndelungată de timp. În ambele situații trebuie ținut seama de durata necesară fixării : cel puțin de două ori durata τ de clarificare pentru prelucrarea într-o singură baie și cel puțin de trei ori durata τ de clarificare pentru prelucrarea în două băi din care ultima treime în baia cu fixator proaspăt [25]. Prin vizualizarea cu metoda umbrelor s-a detectat totuși că schimbul de substanță la interfața film-lichid continuă un timp mult mai îndelungat și anume : pînă la 4τ în condiții

de agitare a filmului în fixator și până la 10 τ în condiții statice.

Influența modificărilor survenite în baia de fixare prin formarea de noi compuși, schimbarea concentrațiilor componentelor și a pH-ului asupra duratei τ de clarificare reies indirect și din urmărirea dinamicii gonflării stratului de emulsie: micșorarea generală a grosimii stratului și întârzierea în apariția vârfului (v. fig. 4.4) semnaleză întârzierea solubilizării halogenurii de argint.

Tabelul 4.10 prezintă pentru câteva din filmele fototehnice raportul între duratele de clarificare într-un

Tabelul 4.10

Raportul între duratele de clarificare
în fixator uzat și fixator proaspăt
pentru câteva filme fototehnice

$\frac{\tau_{\text{uzat}}}{\tau_{\text{proaspăt}}}$ Raport	P 33p	P 135p	FO 6
	2,1	1,4	2,0

fixator normal în stare epuizată (prelucrare anterioară 1 m² film neexpus/l fixator) și același fixator proaspăt.

4) Existența altor componenți decât cei amintiți poate influența în anumite limite durata fixării. Aceștia provin din apa de preparare a soluțiilor, din filme, din instalațiile de prelucrare sau accidental. Se menționează modificarea cineticii fixării în prezența sărurilor de cupru și metalelor grele chiar în concentrație redusă. În tabelul 4.11 sînt menționate pentru un fixator cu 150 g/l tiosulfat de sodiu efectul asupra duratei de clarificare τ prin adăugarea unor impurități — săruri în concentrații echivalente cu 10 g/l clorură de zinc [8].

Tabelul 4,11

Influența impurităților adăugate fixatorului asupra duratei de clarificare

Sarea adăugată soluției de fixare	Durata de clarificare, s
Fixator fără sare	132
Clorură de zinc	186
Azotat de zinc	156
Acetat de plumb	174
Sulfat de cupru	279
Clorură de cupru	268
Sulfat feric	154
Clorură de argint	192
Bromură de argint	215

4.3.1.5. REGENERAREA FIXATORULUI

Efectele ce se resimt în cazul prelucrării filmelor în soluții de fixator uzat sînt importante pentru practică și pot fi rezumate astfel :

— Prelungirea duratei necesare pentru fixarea completă. În cazul mașinilor automate la care timpul de staționare în baia de fixator este limitat, acest factor este determinant și impune un procedeu oarecare de îndepărtare a soluției uzate.

— Creșterea concentrației de complecși ai argintului produce o accentuare a adsorbției acestora în gelatina stratului de emulsie, existînd pericolul de descompunere în timp cu colonarea stratului.

— Etapa de spălare devine mai pretențioasă, cantitatea de reziduuri în strat rămînînd la un nivel ridicat chiar în condițiile unei spălări îngrijite.

Pentru prevenirea acestor efecte, în practica folosirii filmelor cel mai indicat procedeu este regenerarea fixatorului.

Din paragrafele anterioare a rezultat că, pe măsura fixării filmelor, are loc și o modificare a compoziției

și concentrației soluției de fixare. Pe lângă apariția argintului, halogenurii sau altor componente, micșorarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat, discutate mai sus, are loc și eliminarea compusului tanant, a acidului și conservantului, introducerea componentelor revelatorului, în special cei alcalini. În tabelul 4.12 sînt

Tabelul 4.12

Modificările de concentrație și compoziție la fixatorul în stare de epuizare comparativ cu cel proaspăt

Nr. crt.	Cauzele epuizării fixatorului	Variația concentrației, g/l
1	Eliminarea tiosulfatului din baia de fixare odată cu filmul	50—70
2	Consumul de tiosulfat prin dizolvarea halogenurii de argint	12—15
3	Acumularea de argint în fixator	3—4
4	Acumularea de bromură de sodiu	20—30
5	Acumularea de iodură de sodiu	0,2—0,5
6	Eliminarea din baia de fixare a acidului odată cu filmele	4—5
7	Legarea acidului cu substanțele alcaline provenite din revelator	2—2,4
8	Eliminarea compusului tanant prin adsorbția în emulsia filmelor	4—5
9	Consumarea sulfitului de sodiu	

trecute cu titlul informativ variațiile concentrațiilor dintre un fixator proaspăt și unul epuizat, determinate pentru anumite condiții de lucru la un aparat automat de prelucrare a filmelor în semitonuri [8]. Este de înțeles că aceste variații în concentrația și chiar în compoziția chimică a fixatorului produc modificări în viteza și calitatea fixării filmelor. În cazul automatelor de prelucrare a filmelor, aceste modificări stînjenesc și mai mult procesul datorită duratei limitate de parcurgere a cuvei cu fixator.

Pentru menținerea în limitele acceptabile a caracteristicilor de lucru ale fixatorului s-a adoptat procedeul de regenerare. Acesta poate fi aplicat în special pe două căi :

1) Evacuarea treptată a unor volume de fixator uzat și înlocuirea acestora cu regenerat (fig. 4.20). Soluția de regenerat conține în principal substanțe

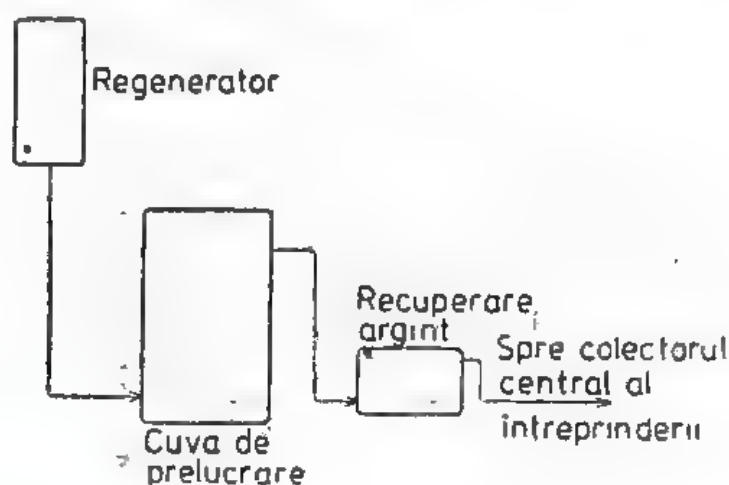


Fig. 4.20. Schema de regenerare cu soluție proaspătă a fixatorului și recuperarea argintului din soluția uzată.

care trebuie să compenseze pierderile din compoziția inițială a fixatorului proaspăt: tiosulfatul de sodiu, componenții acizi, tananți și de conservare în concentrații apropiate de aceea din fixator. Volumul de regenerat ce se adaugă în cuva de fixare depinde de suprafața de film prelucrată, tipul și procentul de expunere al acestuia. Fixatorul uzat deversat este colectat într-un rezervor și de aici trimis la colectorul central unde se asigură recuperarea argintului și apoi evacuarea la canal prin stația de epurare a întreprinderii.

2) Evacuarea treptată a fixatorului uzat într-o instalație de colectare unde se recuperează argintul, se filtrează și se trece soluția într-un colector de reactivare, unde în funcție de rezultatul analizei chimice se adaugă substanțele aflate sub concentrația normală (fig. 4.21). Soluția obținută — fixatorul reîmprospătat regenerat — este dirijată către aparatul de prelucrare

a filmelor, în cuva de fixare. În cazul filmelor ce conțin iodură de argint se ține seama de necesitatea înlocuirii totale a băii de fixare la anumite intervale de timp. Se previne astfel încetinirea avansată a vitezei de fixare datorată creșterii treptate a concentrației iodurii în baie (v. și paragraful 4.3.1.4.).

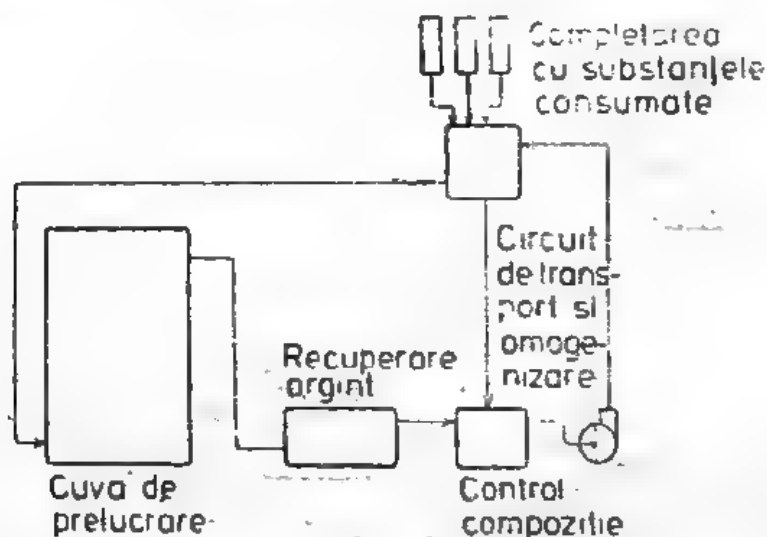


Fig. 4.21. Schema de regenerare a fixatorului cu soluție reîmprospătată prin recuperarea argintului și completarea cu substanțele consumate.

Acest ultim procedeu deși mai economic la prima vedere, este rentabil numai în cazul unor instalații automatizate. Operația care nu trebuie însă evitată este recuperarea argintului. Necesitatea acută de argint se datorează supraconsumului de argint în scopuri industriale (de exemplu 11 000 t/an, față de producția din minereu extras, 7 300 t/an [25]). Aceasta explică interesul generalizat în toate industriile și în toată lumea pentru recuperarea argintului din deșeuri.

4.3.1.6. RECUPERAREA ARGINTULUI

Argintul provenit din materialele fotografice după folosirea acestora reprezintă o sursă eficientă de recuperare. Tabelul 4.13 prezintă sintetic conținutul în argint al soluțiilor de fixare după prelucrarea unui

Tabelul 4.13

Conținutul în argint la cîteva filme, hîrtii fotografice și soluții chimice înainte și după prelucrare

Nr. crt.	Tipul de film Conținutul de argint	Filme pentru imagini		Materiale fotoculegere		
		lith	semiton	hîrtie foto RC	hîrtie foto S	film
1	Conținut de Ag în soluțiile de fixare după prelucrarea a 1m ² film(hîrtie)	20% expus 2,8—3,1 g 50% expus 1,7—2 g	35% expus 1,5—1,7 g 80% expus 0,7—0,8 g	1—1,5 g	0,3—0,6 g	3,1—3,8 g
2	Cantitatea de argint în g/kg material fotografic a- înainte de prelucrarea în soluții (argint total) b- după prelucrarea în soluții (argintul din imagine)	11—13 g 50% expus 5,5 g 80% expus 8,3 g	9,6—10,5 g 4,1 g	1,9—2,2 g 0,3—0,9 g	1,2—1,4 g 0,9—1,4 g	3,3—3,7 g 0,7 g

metru pătrat de film expus la diferite procente precum și cantitatea de argint rămasă în film după prelucrarea acestuia [26]. Din alte surse de literatură rezultă chiar valori mai mari pentru cantitățile de argint în fixator: 3-4 g Ag pentru filmele lith O81p, semiton P33p; 3,4—4,5 g Ag pentru filmele lith P81p, semiton N31p; 2,5—3,5 g Ag pentru filmele semiton GO21p; 0,71—1 g Ag pentru filmul de mascare V 113p.

Pentru recuperarea argintului din filmele folosite se practică :

— metode chimice care se bazează pe oxidarea argintului din imagine și trecerea în soluție prin solubilizarea sa, de exemplu : tratarea cu acid clorhidric și solubilizare în fixator concentrat sau direct cu acid azotic ;

— metoda de ardere a filmelor cu formarea depozitului de argint.

În continuare se vor prezenta metodele principale de recuperare a argintului din fixatorul uzat.

1) **Recuperarea cu sulfură** permite obținerea argintului sub forma sulfurii de argint, Ag_2S . Metoda, relativ simplă, comportă următoarele etape : precipitarea sulfurii de argint cu ajutorul sulfurii de sodiu, Na_2S , decantarea și filtrarea pentru colectarea nămolului în vederea trimiterii sale la o unitate specializată în recuperarea argintului [27]. În cazul în care se urmărește refolosirea soluției de fixator, cantitatea de sulfură de sodiu introdusă trebuie să fie mai mică decât cea teoretic necesară cantității de argint determinată în soluție. În acest fel, o cantitate de 0,2—0,3 g Ag/l rămâne în soluție. Excesul de sulfură de sodiu, combinația nedorită în baia de fixare a filmelor, poate fi compensat fie prin adăugarea unei noi cantități de fixator uzat fie prin transformarea sa în prezența sulfidului de sodiu la 110°C , conform reacției :



După recuperare, fixatorul poate fi pregătit în vederea refolosirii.

Dificultățile folosirii metodei de regenerare cu sulfuri constau în principal în : precipitarea lentă, în special pentru volumele mari de lichid și concentrații mici de argint, degajarea de hidrogen sulfurat, dificultățile de separare și pierderile de nămol la manipulare. Durata prea mare a procesului se datorează în principal condițiilor necorespunzătoare de precipitare. Astfel, în exces de ioni de argint, Ag^+ , sau exces de ioni sulf, S^{2-} , se produce adsorbția acestora la supra-

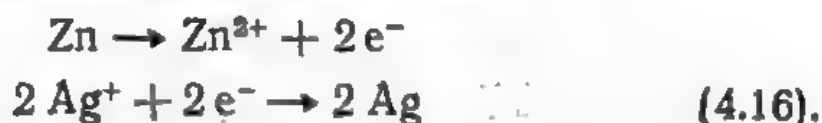
fața precipitatului de sulfură de argint. Sarcinile electrostatice de același semn produc respingerea particulelor de precipitat, împiedicînd agregatarea și pe această cale încetinind de cîteva ori depunerea. În acest fel accelerarea decantării se obține atunci cînd precipitarea se realizează cu o cantitate echivalentă de Na_2S față de argintul prezent în soluție.

Chiar în aceste condiții, în mod deosebit pentru soluțiile cu concentrație redusă de argint, decantarea este încă lentă, astfel că se pot adopta următoarele procedee pentru accelerarea acesteia: încălzirea pînă la 70°C , introducerea de acceleratori ai decantării (săpun, clorura de calciu, alaun de aluminiu, soluție 0,3—0,5% de poliacrilamidă, centrifugarea directă [8]). Randamentul de argint în nămolul rezultat nu este mai mare de 60% iar conținutul în argint al fixatorului evacuat este sub 1%.

2) **Recuperarea cu metale** se bazează pe principiul înlocuirii și reducerii argintului de către electronii cedați de metale cu tensiunea electrochimică cît mai depărtată de aceea a argintului, $\text{Ag}^+ - 0,799 \text{ V}$. Din seria activității metalelor [1], două sînt metalele folosite în acest scop: zincul $\text{Zn}^{2+} + 0,761 \text{ V}$ și fierul $\text{Fe}^{2+} + 0,440 \text{ V}$. La aparatele automate de prelucrare a filmelor se folosesc ca accesorii capsule umplute cu asemenea metale capabile să depună argintul sub formă de nămol și să evacueze soluția după filtrare.

— Reducerea argintului în prezența fierului conduce la formarea unui nămol cu conținut de 30% argint. Pentru accelerarea procesului fierul se folosește sub formă de vată (suprafață specifică mare). Randamentul teoretic de regenerare este de 4 kg argint la 1 kg vată de fier dar practic se obțin numai 1—3 kg argint. Dificultățile acestui procedeu se referă la: limitarea duratei de folosire a vatei de fier datorită acoperirii cu rugină, ce este inactivă pentru recuperarea argintului, cheltuielile mari de extragere a argintului din nămolul obținut [27, 28].

— Reducerea argintului în prezența zincului conduce la formarea unui nămol cu un conținut de argint de circa 85% în condițiile extragerii avansate a acestuia din fixator. Această metodă oferă avantajul unui consum redus de zinc, stabilității nămolului pe toată durata recuperării și chiar pe o perioadă mare de timp, posibilității folosirii deșeurilor de zinc sub orice formă. Ionul de argint rezultat din reacția de echilibru (4.7) se reduce în prezența zincului astfel :



Consumul teoretic al unui echivalent gram de zinc este de doi echivalenți gram de argint, adică circa 1 kg

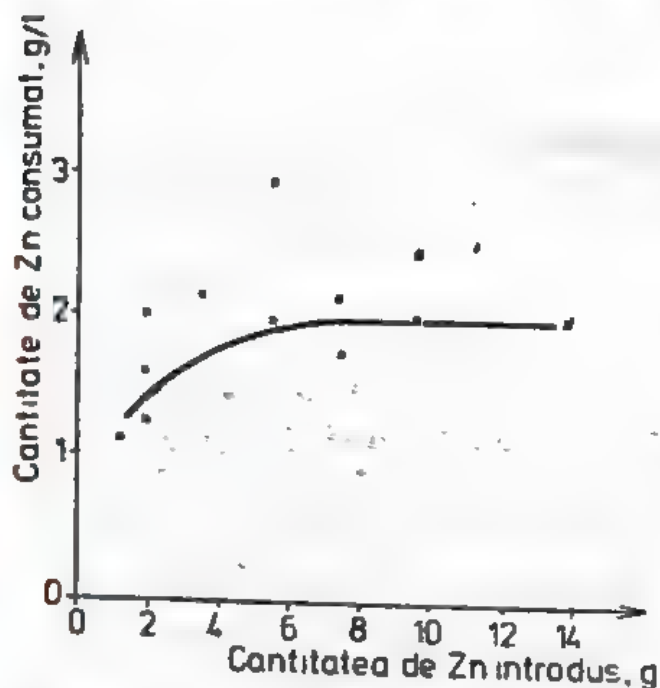


Fig. 4.22. Consumul de zinc pentru recuperarea argintului după 24 ore în funcție de cantitatea de zinc introdusă într-un litru de fixator uzat, 5 g Ag/l.

zinc pentru 3,3 kg argint. În fig. 4.22 este redat consumul pentru diferite cantități de zinc introduse într-un litru de fixator. Practic se poate considera un consum de circa 1 g zinc pentru fiecare 2 g nămol depus, deși în anumite condiții se pot obține randamente și mai bune [29]. Se constată menținerea constantă a consumului chiar pentru exces de zinc în contact cu fixatorul. Importanța practică constă în aceea că introducerea unei cantități mari de

zinc asigură formarea nămolului într-o durată de timp dată pentru cantități mai mari de fixator. Dinamica consumului de zinc (fig. 4.23) arată că terminarea procesului de recuperare poate fi considerată încheiată după circa 48 ore. În practică, pentru volume de circa

50 l sau mai mari se recomandă menținerea fixatorului în contact cu zincul circa 3 zile.

3) **Recuperarea pe cale electrolitică** are loc în instalații obișnuite electrolitice și conduce la obținerea unor depuneri pe catod, ce pot avea o puritate de până la 98% argint. Randamentul în argint al depunerii, gradul de recuperare din fixator și productivitatea procedeului depind de mai mulți parametri ce trebuie menținuți în limite destul de stricte.

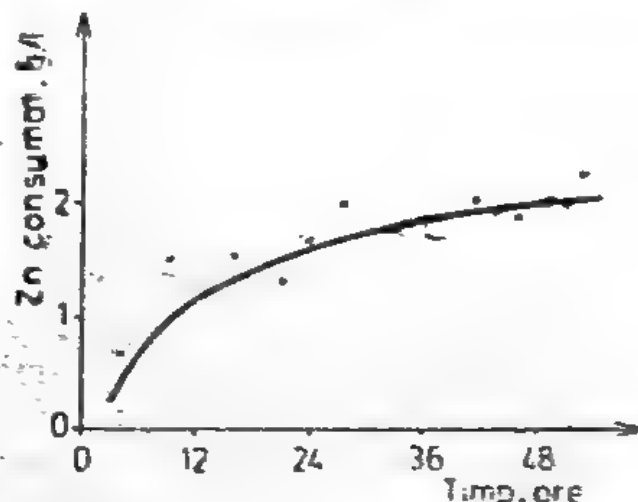
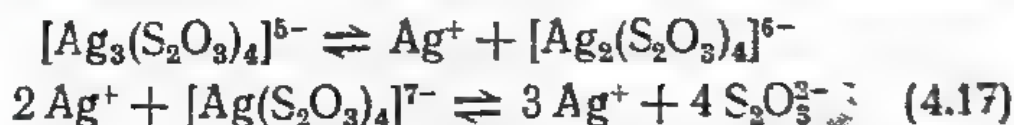


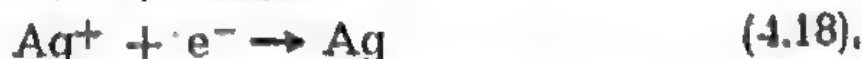
Fig. 4.23. Dinamica consumului de zinc la recuperarea argintului pentru o soluție de 1 l fixator uzat, 5 g Ag/l.

Reacția chimică principală din instalația de electroliză este reducerea argintului ionic la argint metalic prin depunerea la catod. Ionul de argint este eliberat din combinațiile complexe formate în decursul fixării după un mecanism de disociere de tipul reacției:

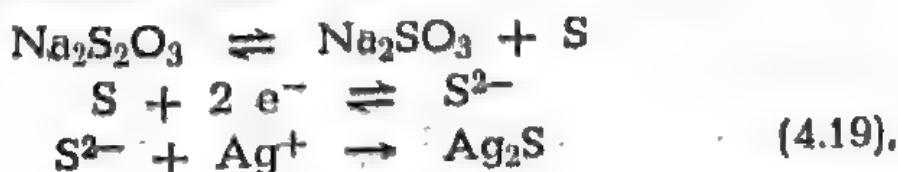


Constanta mică de disociație a complexilor argintului cu tiosulfatul permite numai o slabă concentrație a ionului de argint în soluție, astfel încât deplasarea echilibrului reacției (4.17) spre dreapta are loc numai treptat, odată cu depunerea argintului la catod.

În afara reacției principale,



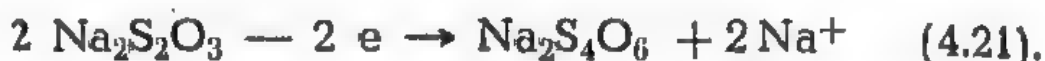
la catod pot avea loc o serie de reacții secundare dintre care mai posibile sînt:



iar la anod :



și



Prevenirea consumării tiosulfatului datorită oxidării la anod se face prin scăderea pH-ului fixatorului. Cantitatea de politionați ce se formează nu distruge de obicei mai mult de 5% din cantitatea de tiosulfat prezentă.

Reacțiile secundare sînt cauza principală a randamentului scăzut în argint al depunerii electrolitice; astfel că pentru 96 495 coulombi ar trebui să se obțină 107,88 g argint, adică cu 50—70% mai mult decît se obține în instalațiile de recuperare.

Dintre reacțiile secundare, cea mai puțin dorită este reacția de formare a sulfurii de argint și aceasta din două motive : micșorează randamentul de argint al depunerii la catod și face dificilă refolosirea fixatorului. Prevenirea formării sulfurii de argint se face prin :

— adăugarea sulfitului de sodiu, ceea ce are ca efect deplasarea echilibrului reacției (4.22) spre dreapta în mediu acid,



— menținerea curentului la valori mici ale tensiunii și ale densității de curent la electrozi ;

— asigurarea unei concentrații suficient de mari a complexilor tioargentici în vecinătatea catodului.

Valorile curentului sînt determinante pentru calitatea depunerii și productivitatea instalației. Astfel, o tensiune mică, 1—2 V, și o densitate mică de curent, 0,05 a/dm², asigură un randament ridicat al argintului la catod, însă timpul necesar recuperării din fixatorul uzat este cu mult prea mare. Valorile optime ale curentului se micșorează pentru soluțiile de fixator cu conținut mic de argint. Mărirea valorilor curentului scurtează timpul necesar depunerii, dar micșorează randamentul argintului în depunere și datorită formării

sulfurii de argint. Tabelul 4.14 exemplifică importanța densității de curent și a concentrației inițiale de argint a fixatorului uzat asupra randamentului în argint al depunerii, precum și asupra concentrației în argint a fixatorului la evacuarea din instalația electrolitică [8]. Sînt de remarcate: influența unei mici variații de con-

Tabelul 4.14

Randamentul în argint la recuperarea prin metoda electrolitică

Nr. crt.	Densitatea de curent, a/dm^2	Concentrația inițială a argintului, g/l	Concentrația finală a argintului în fixatorul evacuat g/l	Randamentul în argint al depunerii, %
1	0,3	2,3	0,7	60
2	0,3	2,5	0,8	87,7
3	0,5	2,2	0,55	39,5
4	0,5	2,5	0,9	59,4
5	0,5	6,0	2,0	97,0
6	1	6,0	1,7	79,7

centrație asupra randamentului în argint al depunerii (nr. crt. 1 și 2); importanța mărimii concentrației în argint a soluției (nr. crt. 3, 4, 5); valoarea optimă a curentului (nr. crt. 5, 6, 2 și 4).

Menținerea în apropierea catodului a unei concentrații cît mai apropiate de cea din masa soluției de fixator uzat asigură compensarea depunerilor de argint și deci căderea de concentrație în această zonă. Uniformizarea concentrației este asigurată prin unul dintre procedeele următoare: recircularea soluției cu o pompă exterioară, agitarea în baia instalației printr-un procedeu oarecare; rotirea catozilor și menținerea nemișcată a anozilor, mișcarea simultană a electrozilor. Uniformizarea concentrațiilor prin agitare conduce la posibilitatea măririi randamentului în argint prin mărirea curentului, așa cum rezultă din fig. 4.24 [8]. Rezultă de

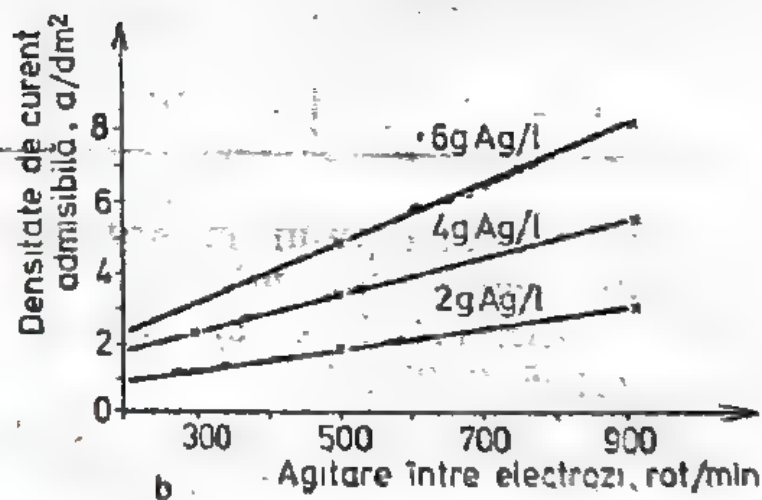
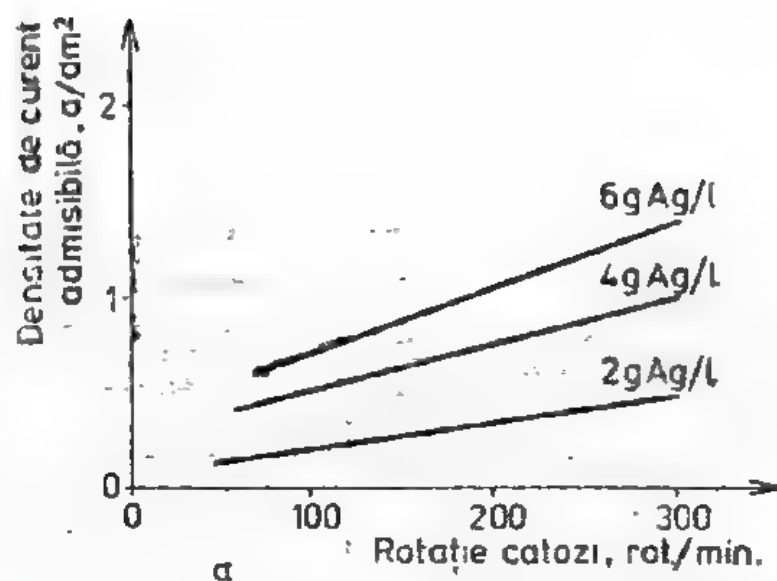


Fig. 4.24. Densitatea de curent admisibilă la catod în funcție de agitare în instalație pentru recuperarea argintului prin metoda electrochimică din fixatori cu grade de epuizare diferite (2, 4, 6 g Ag/l):
 a — agitare prin rotația catodilor față de anodi;
 b — agitare prin rotația unui agitator plasat între electrozi.

asemenea că procedeul cu catodi rotativi este cel mai indicat, deși necesită amenajări deosebite ale instalației. Relația între mărimea valorilor densității de curent și mărimea concentrației de argint în fixator se menține însă și în cazul agitării.

Alte modificări ce îmbunătățesc randamentul instalației electrolitice prin mărirea curentului sînt:

— Creșterea temperaturii. Se apreciază posibilitatea dublării curentului pentru o diferență de circa 20°C față de temperatura obișnuită în încăpere.

— Adăugul de gelatină. Pe lângă posibilitatea mării curentului, se obțin depuneri lucioase pentru concentrații în gelatină de pînă la $0,2\text{ g/l}$.

Pentru predimensionarea sau determinarea producției într-o instalație, se pot considera următoarele indicații de calcul:

$$I = \frac{mF}{E\eta} \quad (4.23),$$

în care I este valoarea în amperi a curentului necesar, m — cantitatea de argint depusă într-o oră, F — numărul lui Faraday $26,8\text{ a.h.}$, E — greutatea echivalentă a argintului $107,88\text{ g}$, η — randamentul în argint al depunerii.

Suprafața necesară a catodilor se deduce astfel:

$$S = I/d \quad (4.24),$$

în care S este suprafața catodilor în dm^2 , d — valoarea medie a densității de curent în a/dm^2 . Din reacțiile (4.23) și (4.24), după înlocuirea valorilor cunoscute, se deduce relația de calcul a cantităților de argint depuse într-o oră:

$$m = 4,02 Sd\eta \quad (4.25),$$

Cele trei metode descrise prezintă, fiecare în parte, avantaje și dezavantaje [26—28]. Tabelul 4.15 cuprinde randamentele metodelor și eficiența aproximativă exprimată în costul unui gram de argint din depunere [29]. La aplicarea uneia sau altelea din acestea nu există o regulă precisă, totuși, se consideră mai eco-

Tabelul 4.15

Rezultatele obținute cu principalele metode de recuperare a argintului

Randamentul recuperării Metoda de recuperare a Ag	Conținutul în argint al depunerii, %	Conținutul în argint al fixatorului evacuat, g/l	Eficiența metodei, costul unui gram de argint în depunere, lei/g
Sulfura, Na_2S	50—60	0,5—0,8	2,8
Înlocuire cu Fe	30	0,1	4,4
Înlocuire cu Zn	85	0,25—0,35	1,65
Electrolitic static	60—70	0,5—1,5	2,32
Electrolitic dinamic	98	0,25	0,552

nomică folosirea metodelor de recuperare prin înlocuirea cu zinc sau electrolitică, după cum trebuie prelucrate săptămânal volume de fixator epuizat de ordinul zecilor de litri sau respectiv sutelor de litri, precum și după condițiile locale din fiecare întreprindere.

Alte metode de recuperare a argintului din fixator sau din apele de spălare au practic o răspândire redusă.

4.3.2. FACTORII DE MEDIU

4.3.2.1. TEMPERATURA

Modificarea temperaturii influențează atât procesul de difuzie a reactanților în emulsie sau la interfața emulsie-soluție de fixare cât și reacția chimică de formare a complexilor argentinotiosulfurici.

În fig. 4.25 se observă scăderea exponențială a duratei τ de clarificare odată cu creșterea temperaturii. Se constată o scădere mai accentuată a perioadei τ pentru valorile mici de temperatură și de asemenea faptul că mărirea exagerată a temperaturii peste anumite valori (40°C) nu mai produce o influențare sensibilă a timpului de clarificare.

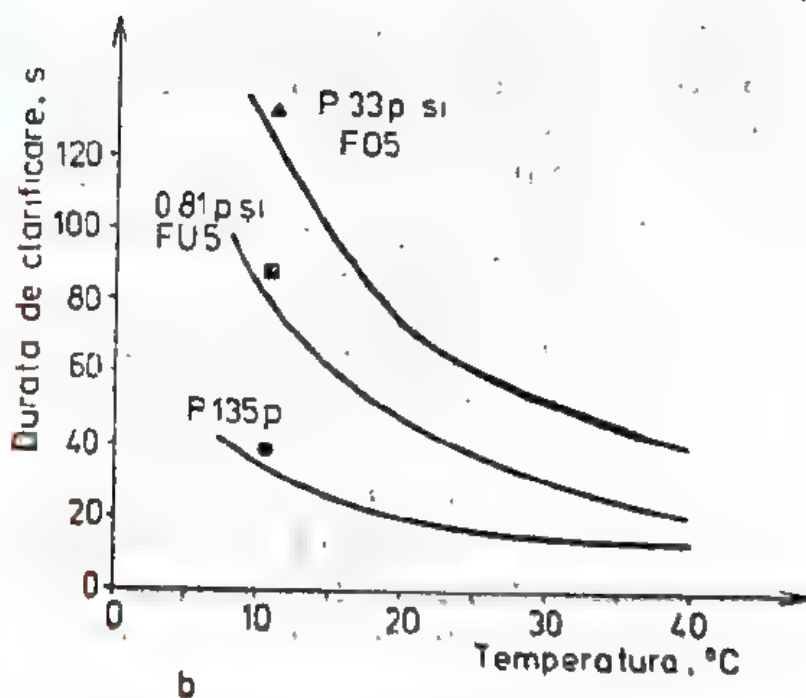
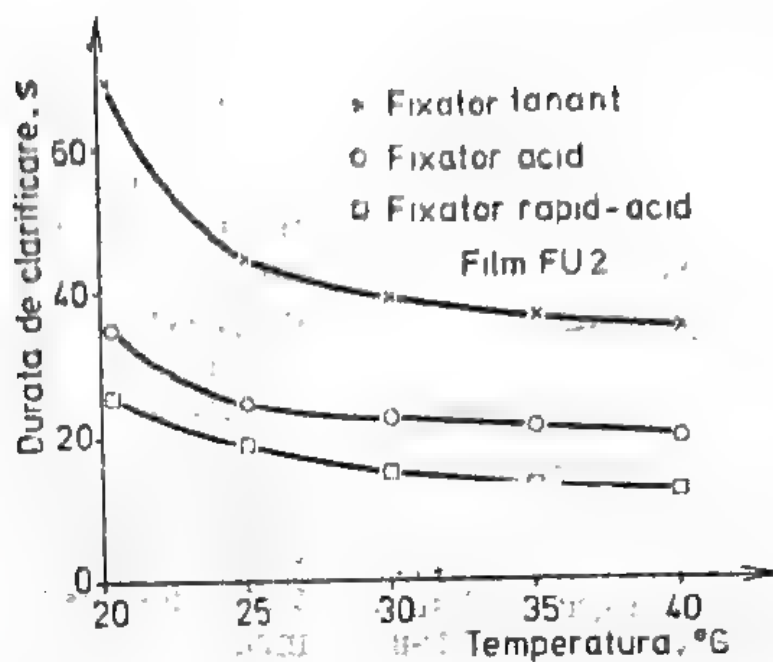


Fig. 4.25. Influența temperaturii asupra duratei de clarificare în funcție de tipul fixatorului (a — film FU 2) și de tipul filmului (b — fixator acid).

În cazul cînd procesul de difuzie este mai lent decît procesul chimic de solubilizare al halogenurii de argint modificările sensibile ale duratei de clarificare în funcție de temperatură sînt datorate în principal

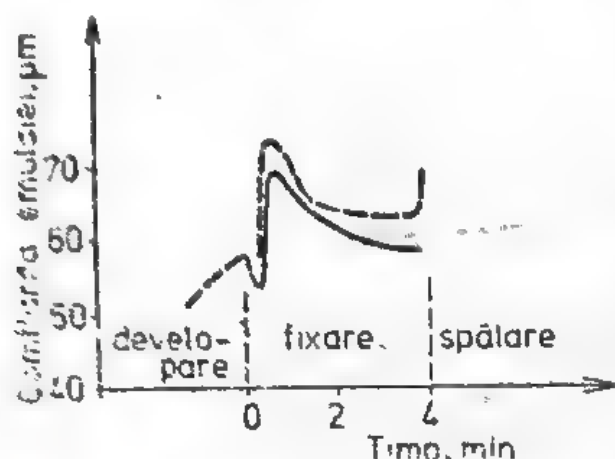


Fig. 4.26. Dinamica gonflării stratului de emulsie la prelucrarea într-un fixator la 20°C — și 30°C - - -.

unor schimbări în difuzia reactanților. Analizînd graficele din fig. 4.26 rezultă că la valori mari de temperatură are loc o creștere mai bruscă a grosimii stratului de emulsie și o gonflare mai accentuată; creșterea maximumului de gonflare realizată într-un timp mai scurt este urmată de o scădere mai bruscă a grosimii stratului [11]. Aceste diferențe

față de curba corespunzătoare tratării filmului într-o soluție de fixare la temperatură mai mică confirmă:

- posibilitatea unei circulații mai ușoare a soluției în emulsie (valoarea maximă a gonflării),

- atingerea mai rapidă a duratei de clarificare (maximumul de gonflare deplasat spre stînga la valori mai mici de timp), și, în sfîrșit,

- atingerea mai rapidă a concentrației de echilibru între reactanții din emulsie și soluție, adică terminarea fixării (palierul curbei format la valori mai mici de timp).

Accelerarea difuziei cu temperatura este confirmată experimental în mod direct de modificarea valorii coeficientului de difuzie D . Graficul din fig. 4.27 arată o creștere liniară cu temperatura a coeficientului de difuzie D pentru o soluție de 2% tiosulfat de sodiu printr-un gel de gelatină de 25% [30].

Este important pentru practică și faptul că efectul negativ exercitat de unii componenți ai fixatorului asupra vitezei de fixare poate fi compensat parțial sau total prin creșterea temperaturii. Prin analizarea graficelor din fig. 4.28 rezultă spre exemplu că :

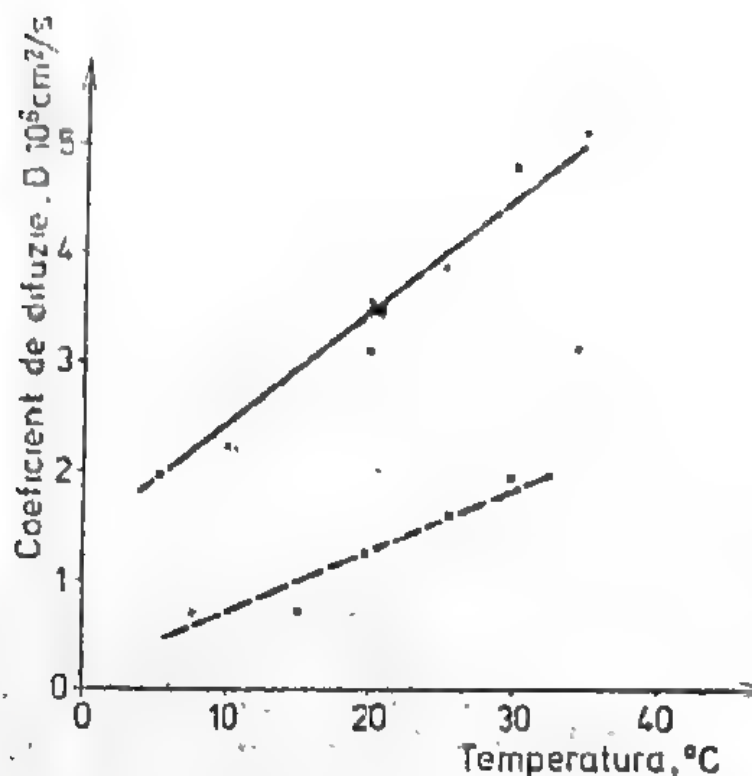


Fig. 4.27. Creșterea coeficientului de difuzie D al fixatorului într-un strat de gelatină 25% --- și într-un strat de oxietilceluloză 10% — în funcție de temperatură.

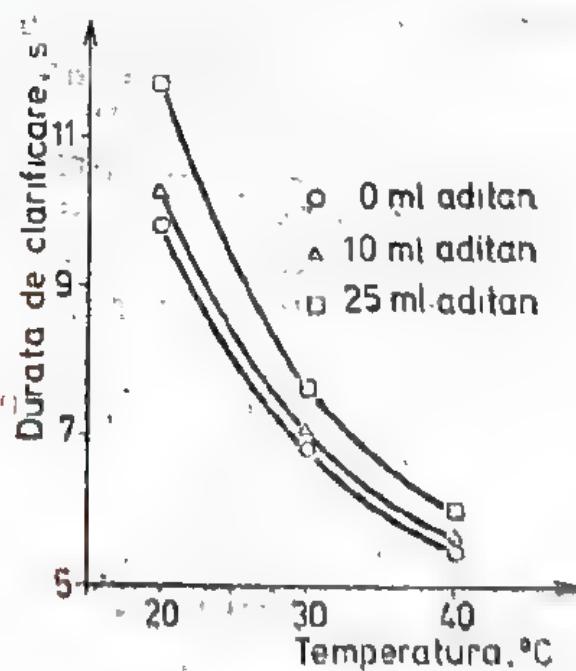


Fig. 4.28. Dependența duratei de clarificare τ pentru un fixator ce conține Aditan, în funcție de temperatura de lucru.

— Pentru menținerea constantă a timpului de clarificare în cazul adăugării unei soluții de Aditan (conținând alaun, $KAl(SO_4)_2$, destinat împiedicării înmuierii gelatinei), este necesară ridicarea cu câteva grade a temperaturii fixatorului.

— La straturile de emulsie cu punct de topire scăzut se recomandă scăderea temperaturii de prelucrare și adăugarea soluției de tanare a gelatinei, astfel că trebuie ținut cont de necesitatea prelungirii duratei de clarificare pentru compensarea efectului de micșorare a vitezei de fixare.

Un efect important de reducere a duratei de clarificare cu ridicarea temperaturii se obține și în cazul băilor uzate cu un conținut de pînă la 5 g Ag/l de fixator. Într-o astfel de baie, avînd și o concentrație optimă a ionilor tiosulfat, se ajunge ca prin ridicarea temperaturii la $40^\circ C$ să se mențină relativ constantă durata de clarificare determinată pentru soluția proaspătă de fixator la temperatura de $20^\circ C$ [12].

4.3.2.2. AGITAREA

Agitarea tasei ce conține fixatorul, adică reinnoirea soluției la interfața film-lichid, are ca efect micșorarea gradientului de concentrație a tiosulfatului în această zonă și apropierea concentrației de aceea din masa soluției de fixare. Are loc de asemenea și o creștere a diferenței concentrației produșilor de reacție din emulsie față de soluția de fixator la interfața film-lichid. Urmarea acestor modificări este micșorarea rezistenței la difuzia reactanților și produșilor de reacție prin emulsie, conform relației (2.20) și accelerarea fixării.

Reinnoirea la interfața film-lichid poate avea loc în condiții dinamice (1) și statice (2).

1) Într-un vas în care turbulența sau agitarea fixatorului a fost realizată cu ajutorul unui agitator cu viteză reglabilă, s-a obținut o bună corelare între durata τ de clarificare a unui film neexpus, uscat și numărul de rotații/minut al agitatorului (fig. 4.20). Con-

cluzia este că influența agitării apare evidentă în special la valori moderate ale numărului de rotații, adică în limitele care asigură spargerea barierei de concentrație la limita film-lichid. Odată asigurat acest efect, creșterea în continuare a numărului de rotații nu mai conduce la scăderi sensibile ale duratei de clarificare. Există și indicații

care confirmă că în regim turbulent la interfața film-lichid ($Re = 2\,300 - 10\,000$) se obțin scăderi maxime limită ale duratei de clarificare. Creșterea în continuare a agitării nu mai produce efecte sensibile asupra vitezei de fixare [13]. Agitarea energetică cu mîna a filmului într-o tasă cu fixator corespunde aproximativ domeniului peste care nu se mai obțin scutări evidente ale duratei de clarificare. Același efect

de scădere a duratei de clarificare și a duratei de fixare se poate obține și fără agitare în cazul unui film neexpus, nedevolopat dar pregomflat 5 minute în apă.

Scăderi similare ale duratei de clarificare se obțin și pentru alte condiții de agitare. În tabelul 4.16 sînt trecute valorile pentru duratele de clarificare ale unui film rapid tip Cuprix RP Gevaert într-o cuvă de 600 ml fixator cu tiosulfat de amoniu (1,2 moli/l) la diverse temperaturi [19]. Se observă că influența temperaturii și a agitării — în limitele comunicate în tabel — asupra modificării duratei de clarificare sînt comparabile.

Agitarea influențează în special atunci cînd fixarea este caracterizată printr-o cinetică de difuzie, de exemplu în cazul unei concentrații mici a tiosulfatului în fixator (v. și paragraful 4.2.3). În acest caz, deficitul

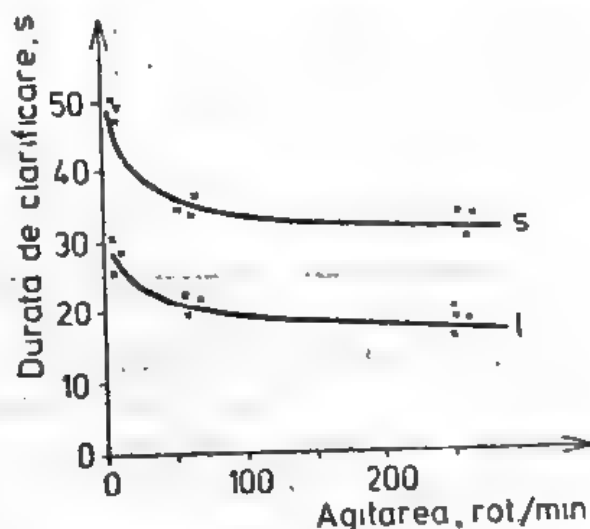


Fig. 4.29. Scăderea duratei τ de clarificare în funcție de viteza agitatorului în cuva cu fixator. Film uscat semiton s și lith l, fixator acid, 26°C .

Tabelul 4.16

Influența agitării și temperaturii asupra duratei de clarificare

Nr. crt.	Temperatura			
	Modul de agitare	20°C	30°C	40°C
1	Fără agitare	16,5 s	12,2 s	9,5 s
2	Agitator magnetic 150 rot/min	13,3 s	9,8 s	7,5 s
3	Recirculare prin pompă 17 l/min	11,5 s	9,0 s	6,5 s
4	Recirculare prin pompă 37 l/min	10,5 s	8,5 s	6,0 s

de ioni tiosulfat în emulsie este diminuat prin scăderea rezistenței la difuzie în timpul agitării. În fig. 4.30 se prezintă această situație prin modificarea raportului între durata de clarificare în regim de agitare și durata de clarificare în regim static, în funcție de concentrația tiosulfatului de sodiu în fixator [8].

2) Reînnoirea la interfața film-lichid este asigurată și în condiții de menținere în aceeași poziție a filmului și neagitarea din exterior a soluției de fixare. În acest caz produșii de reacție, având densitatea mai mare decât a soluției de fixare, pot genera la ieșirea din emulsie un curent, o deplasare față de masa fixatorului. Datorită curgerii, acești produși sînt practic îndepărtați de la interfața film-lichid micșorînd gradientul de concentrație în această zonă și permițînd unei cantități de fixator proaspăt să îi înlocuiască. Se formează, așa cum rezultă și din fig. 4.31, circuitul curgerii hidrodinamice în cuva presupusă, un circuit care asigură o bună reînnoire la interfața film-lichid [31]. Imaginea prezintă vizualizarea cu trasori refractanți a curenților creați la fixarea unui film semiton P33p într-un fixator.

În tabelul 4.17 sînt trecute sub formă de concluzii influența curenților creați pentru diverse poziții statice ale filmului asupra duratei de clarificare exprimată în procente față de valoarea corespunzătoare poziției ver-

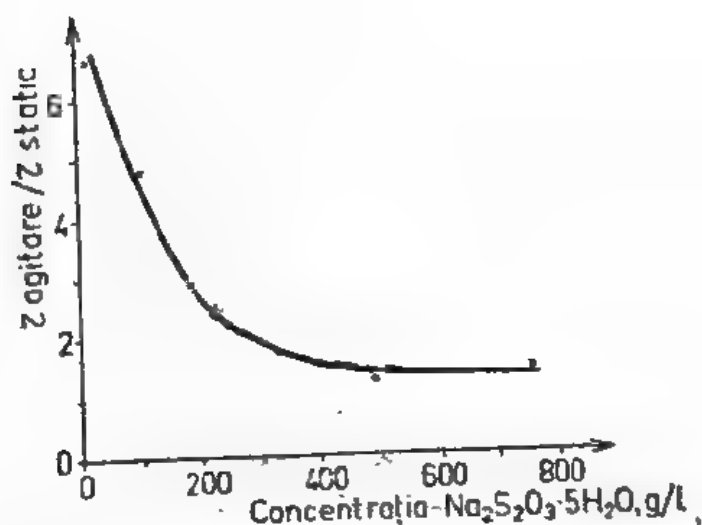


Fig. 4.30. Importanța concentrației tiosulfatului asupra accelerării fixării prin agitare, exprimată prin raportul dintre durata de clarificare în condiții de agitare, τ agitare și durata de clarificare în condiții statice, τ static.

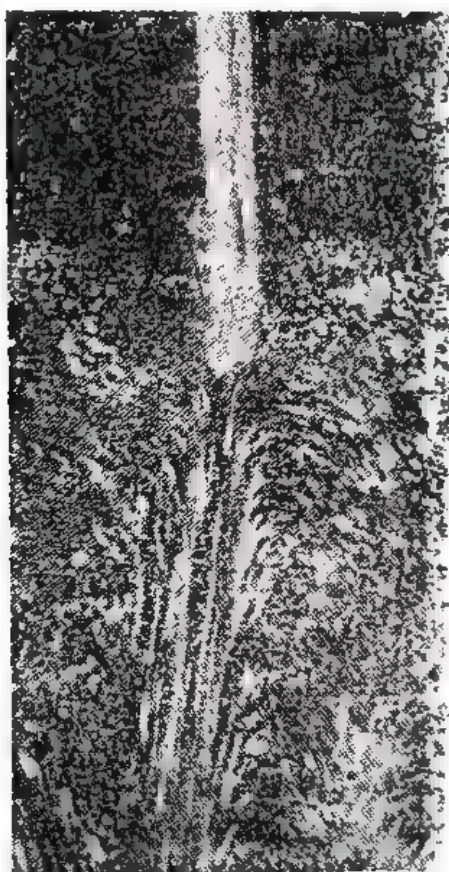
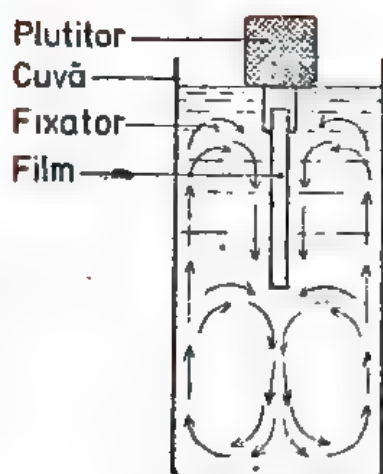


Fig. 4.31. Schema de principiu și imaginea profilului hidrodinamic la clărifcarea unui film în poziție verticală, într-o cuvă cu fixator fără agitare.

Tabelul 4.17

Modificarea duratei τ de clarificare în funcție de poziția filmului în baia de fixare

Inclinare Sortiment film	* 90° ↓ (1)	45° ↓ (2)	0° (3)	↑ 90° (4)	Condiții dinamice agitare (5) 90° ↓
semiton P33	100% (90s)	83%	83%	134%	60%
lith	100% (33s)	90%	90%	112%	68%

* Săgeata indică partea filmului cu emulsia fotosensibilă

ționale (90°) considerată ca referință, 100% [31]. Astfel, pentru un film având poziția verticală (coloana 1) valoarea duratei de clarificare este intermediară față de cele obținute pentru filmele așezate cu emulsia în jos (coloanele 2,3) și în sus (coloana 4). Deși mai redusă, influența poziției filmului asupra mărimii duratei de clarificare este apreciabilă în comparație cu influența provocată de agitarea soluției de fixator în timpul prelucrării filmului (condiții dinamice, coloana 5). Din analizarea rezultatelor, se desprind observații practice privind poziția cea mai favorabilă a emulsiei filmului în masa fixatorului și eventual importanța formării unei circulații libere a lichidului în cuva cu fixator.

4.4. REȚETE DE FIXATORI

În subcapitolele anterioare s-a arătat că în compoziția fixatorului intră un solubilizator al halogenurii de argint, un conservant al acestuia și facultativ compuși acizi, de tanare a gelatinei, de accelerare a fixării. Alegerea unei rețete optime a fixatorului este în funcție de tipul de film prelucrat, modul manual sau mecanic de prelucrare, regimul impus de temperatură, valorile limită ale duratei de clarificare, rezistența la

eputizare etc. Pentru o orientare mai ușoară în multitudinea de rețete recomandate în literatură se prezintă în continuare o ordonare a acestora în fixatori simpli, fixatori acizi și fixatori tananți [32—35].

1) **Fixatorii simpli** sau normali conțin în soluție numai agentul de solubilizare al halogenurii de argint sub forma tiosulfatului de sodiu. Concentrația de 15—25% sau pentru fixări rapide 30—35%, conferă soluției un pH de 8,0.

Fixatorii simpli au avantajul unei preparări ușoare, uneori, pentru comoditate, chiar în tasa de lucru, dar folosirea lor este limitată datorită dezavantajelor pe care le prezintă :

— Trecerea obligatorie a filmelor mai întâi prin baia acidă de stopare a reacției de dezvoltare și de compensare a pH-ului revelatorului. Se previne în acest fel continuarea dezvoltării până la difuzia completă a tiosulfatului în emulsia filmului.

— Posibilitatea descompunerii tiosulfatului după reacția (4.9) până la sulf coloidal datorită scăderii pH-ului soluției de fixare odată cu transportul acidului băii de stopare de către film. Prezența unor impurități conduce de asemenea la reacții (4.11 și 4.13) nedorite cu formarea de politionați, acizi, săruri care diminuează capacitatea de fixare.

— Favorizarea, în anumite condiții, a dezvoltării unor culturi bacteriene care oxidează tiosulfatul cu formare de sulf coloidal și sulfat mergând până la politionați sau mai rar până la sulfuri.

Folosirea ca atare a acestor fixatori este puțin răspândită, așa cum rezultă și din tabelul 4.18. Prezintă totuși avantajul transformării la beneficiar, după necesități, în fixatori ocizi sau tananți prin adăugarea de soluții auxiliare.

2) **Fixatorii acizi**, pe lângă agentul de solubilizare al halogenurii de argint, mai conțin compuși cu reacție acidă, compuși de conservare. Prezintă avantajul stopării rapide a reacției de dezvoltare, eliminării coloranților datorate prelucrării filmului în baia de revelator. Cantitatea de acid este astfel aleasă încât să fie

Fixatori simpli comercializați

Nr. crt.	Proveniența-tipul	Modul de prezentare și preparare	Observații
1	ORWO Fixator expres A 324	Flacoane cu soluție concentrată de 1,5, 10 l	Baie neutră; conține tiosulfat de amoniu; fixator universal inclusiv color. Se poate transforma prin adăugarea soluției A 202; diluție: 10 părți A 324+1pA202

suficient de mare pentru a stopa continuarea dezvoltării și a compensa alcalinitatea revelatorului, dar în același timp suficient de mică pentru a preîntîmpina deplasarea echilibrului reacției (4.9) de descompunere a tiosulfatului în mediu acid pînă la sulf coloidal.

— Pentru asigurarea primei condiții se recomandă:

a) Obținerea unor valori de pH în soluția de fixare de sub 6 pentru filmele prelucrate într-un revelator metol-hidrochinonă, sub 5 pentru filmele prelucrate în revelator fenidonă-hidrochinonă și sub 4 pentru filmele prelucrate în revelator cu amidol.

b) Asigurarea acidității necesare prin folosirea unor compuși tampon de tipul acid acetic — acetat de sodiu, sulfit de sodiu — bisulfit de sodiu. Compușii tampon asigură fixatorilor o „viață” mai îndelungată prin posibilitatea de neutralizare a unor cantități mai mari de alcalii provenite de la revelator. În cazul folosirii combinate a acidului acetic, sulfitului și bisulfitului se asigură menținerea acidității fixatorului în limitele normale prin consumarea mai întîi a acidului acetic în sistemul $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, iar de la o anumită valoare a pH-ului și prin consumarea sistemului $\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{Na HSO}_3$.

c) Concentrația compușilor acizi în soluția de fixare nu trebuie să depășească cîteva procente deoa-

rece neutralizarea alcaliilor în stratul de emulsie ar decurge prea energic și ar fi afectată calitatea acestuia.

— Pentru asigurarea celei de a doua condiții se recomandă introducerea în soluția de fixator a sulfitului de sodiu, care datorită ionilor SO_3^{2-} va deplasa echilibrul reacției (4.9) spre stînga, prevenind descompunerea tiosulfatului de sodiu. Aciditatea necesară și prevenirea descompunerii tiosulfatului este realizată la unele rețete prin așa-numitul metabisulfit de potasiu (pirosulfit, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Acesta asigură prin disociere aciditatea și concentrația necesară în ioni sulfit conform reacției (4.12).

Rețetele de fixatori acizi recomandate de producătorii de filme se aseamănă în general, așa cum rezultă și din tabelul 4.19, iar prin compoziția lor asigură prelucrarea în bune condiții a emulsiilor fototehnice pe bază de halogenuri de argint. Prepararea se face prin introducerea componentilor în circa 0,8 l apă încălzită pînă la 40°C (tiosulfatul se dizolvă cu adsorbție de căldură), agitare pînă la dizolvare și completarea volumului de soluție pînă la 1 l. Dacă este necesar, se filtrează.

Datorită descoperirii unor procedee de preparare a fixatorilor sub formă de soluții concentrate ce pot fi folosite în atelierele foto în cantitatea dorită prin simpla diluare cu apă precum și datorită conceperii unor rețete studiate special pentru diverse destinații, de exemplu prelucrarea în mașini automate, a crescut mult în ultima perioadă producția și cererea de fixatori fabricați centralizat.

În tabelul 4.20 se prezintă cîțiva dintre fixatorii destinați prelucrării filmelor fototehnice. În cazul fixatorilor sub formă de pudră (solid), se respectă indicația de dizolvare în apă cu temperatura pînă la 40°C .

3) Fixatorii tananți sînt de fapt fixatori acizi care conțin în plus compuși de tanare. Cel mai des folosit este alaunul de aluminiu și cîteodată de crom, dar se folosesc și sulfatul de sodiu, formolul. Cîteva dintre rețetele de preparare a fixatorilor tananți sînt trecute în tabelul 4.21. În ceea ce privește soluțiile fabricate cen-

Tabelul 4.19

Rețete de fixatori acizi

Nr. crt.	Proveniența rețetel Tipul	Tiosulfat de sodiu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g	Clorură de amoniu NH_4Cl g	Sulfat de sodiu Na_2SO_4 g	Bisulfat de sodiu NaHSO_4 g	Metabli- sulfat de potasiu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ g	Acid acetic CH_3COOH (28%) ml	Apă	Observații
1	AGFA- GEVAERT GP 301	200	—	—	—	25	—	până la 1	Pentru filme dife- rite, rapid
2		(300)							
3	GP 351	—	—	—	—	—	100	1	Soluție de stop
4	ORWO 301	250	—	—	—	15	—	până la 1	Pentru filme, pH= = 4,8
5	303	400	—	—	—	50	—	"	Fixator rapid pen- tru filme, pH= = 4,4
6	304	200	50	—	—	20	—	"	Fixator rapid, pH=4,5
7	KODAK F 24	240	—	10	25	—	—	"	filme și hîrtii
8	[7]	250	—	15	—	—	30	"	filme

Fixatori acizi comercializați

Nr. crt.	Proveniența tipul	Modul de prezentare și preparare	Observații
1	2	3	4
1	AGFA- GEVAERT GP 388 c	Flacoane cu lichid conc. Doze pen- tru 10 și 100 l fixator. Diluție cu 4 părți apă (1+4)	Fixează toate tipurile de fil- me. Conține tiosulfat de amoniu
2	ORWO A 300	Pachete cu compuși solizi pentru 0,8; 2; 8 l fixator. Un pachet conține două părți.	Pentru filme fototehnice. Conține tiosulfat de sodiu
3	A 304	Pachete-două părți- pentru 1 și 4 l	Fixator rapid universal
4	A 324 împreună cu so- luția acidă A 202	Flacoane de 1, 5, 10 l lichid conc. Diluție pentru fil- me 1+4 hârtie 1+6	Fixator rapid neutru ce con- ține tiosulfat de amoniu. Destinat prelucrării în tasă și mașină. Poate fi folosit și ca fixator rapid acid prin adaus de soluție A 202 (ba- ie de stop) în raportul 1:10
5	SF 50	Pachete pentru 4,5 l fixator. Un pachet conține 2 părți	Destinat filmelor roentgen. Conține tiosulfat de sodiu. Timp fixare 10 minute
6	Baia de stopare A 202	Flacoane cu lichid conc. de 1 și 5 l Diluție 1+9 pen- tru baie de stop	Formarea băii rapide acide de fixare A 324+A 202 (v. mai sus).

Tabelul 4.20 (continuare)

1	2	3	4
	ILFORD		
7	Hypam	Flacoane cu lichid conc. Diluție 1+4	Destinat filmelor fototehnice Capacitate de prelucrare 2,6m film/l fixator până la dubla- rea duratei τ de clarificare. Conține tiosulfat de amoniu $\text{pH} \approx 5,1$. I se poate adăuga suplimentar acid acetic.
8	IF 23	Flacoane cu lichid conc. Diluție 1+2	—
	DU PONT		
9	Fixator Crona- lith CLLF	Flacoane cu lichid conc.	Fixator rapid, destinație uni- versală
	KODAK		
10	Fixator acid	Pachete cu pudră	pH corespunzător: inclusiv pentru tratare după revela- tori lith
11	Fixator Rapid Lichid	Flacoane cu lichid conc.	Aceiași destinație dar este de două ori mai rapid decât fixatorul precedent.
12	Supermatic 22		Destinat prelucrării în ma- șinile Kodak Supermatic 242 A și Kodak Readyma- tic 420
13	Fixator și re- generator Ko- dalith RT	Flacoane cu lichid conc; două părți	Capacitate de prelucrare 4,3 m ² /l. Pentru mașini automate de prelucrare 20 și 40 l.

Tabelul 4.21

Retete de fixatori tananți

Nr. crt.	Proveniența rețetei Tipul	Retete de fixatori tananți													
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
		Tiosulfat de sodiu cristalizat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, g	Sulfat de sodiu anh. Na_2SO_4 , g	Bisulfat de sodiu NaHSO_4 , g	Metabisulfat, de potasiu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, g	Acid acetic CH_3COOH , ml	Acetat de sodiu anh. CH_3COONa , g	Acid boric cristalizat H_3BO_3 (sau borax), g	Alaun de aluminiu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, g	Alaun de crom $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, g	Formol $(\text{CH}_2\text{O})_n$ soluție 30%, ml	Sulfat de sodiu Na_2SO_4 , g	Carbonat de sodiu anhidru Na_2CO_3 , g	Acid sulfuric concentrat H_2SO_4 , ml	Apă
1	AGFA GEVAERT GP 308	300	—	—	12	12 (glacial)	—	20 (borax)	15	—	—	—	—	—	pînă la 1 l
2	KODAK F-5	240	15	—	—	13 (crist.)	—	8	15	—	—	—	—	—	"
3	F-5a (soluție tanantă pt. F-5)	—	75	—	—	65 (crist.)	—	37	75	—	—	—	—	—	"
4	F-3	240	—	15	15	—	20	7,5	15	—	—	—	—	—	"
5	SH-1 (baie tanantă pt. filme)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	5	—	"

Tabelul 4.21 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
6	ORWO 300+	200	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	până la 1 l
	302	—	7,5	—	—	12(glacial)	—	—	15	—	—	—	—	—	150 ml
7	305	200	20	—	—	15(glacial)	—	—	10	—	—	—	—	—	până la 1 l
8	306	280	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5	400 ml
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	300 ml
															1+2+apă până la 1 l
9	soluții tanante 400 (pt. hîrtie)	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	până la 1 l
10	405 (pt. filme)	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	75	—	—	"
11	410 (pt. filme)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	150	20	—	"

tralizat, de obicei fixatorii tananți se prepară prin adăugarea la fixatorii acizi a soluției ce conține compuși de tanare. Proporția de adaus este în funcție de gradul de tanare al emulsiei filmului ce se urmărește a fi obținut.

În tabelul 4.22 se prezintă fixatorii tananți comercializați sau soluțiile tanante ce se adaugă fixatorilor acizi (prezențați în tabelul 4.20), în vederea obținerii fixatorilor tananți.

Tabelul 4.22.

Fixatori tananți și soluții tanante comercializate

Nr. crt.	Proveniența tipul	Modul de prezentare și preparare	Observații
	2	3	4
1	AGFA GEVAERT Aditan	Flacoane cu lichid concentrat. Preparare: 1 flacon pentru 40 l fixator acid tip G388c diluat sau 25 ml pentru 1 l fixator acid.	Soluție de tanare (de întărire) a gelatinei
2	ORWO Fixator concentrat rapid MF 329 și soluția de tanare MH 329	Flacoane de 5 l cu lichid concentrat Preparare: 25 ml MF 329 +75 ml apă +3 ml MH 329	Preparare înainte de folosire în ordinea indicată. Soluția tanantă se diluează 1 : 1 cu apă înainte de adăugare. Folosit și la filmele röntgen pentru care regenerarea în mașina automată este de cca. 0,8 l fixator/m ² film
3	Soluție de tanare A 302	Pachete cu pudră pentru obținerea a 10 și 50 l fixator	La prelucrarea în mașini automate sau uscarea la temperaturi ridicate

Tabelul 4.22 (continuare)

1	2	3	4
	ILFORD		
4	Soluție de tanare Ilford Hypam Hardner	Flacoane cu lichid concentrat Preparare: 1+40 părți fixator acid diluat Hypam	Recomandat la prelucrarea în mașini. După amestec fixatorul are pH=4,5. Prelungeste timpul de fixare la 3—5 minute
5	Ilfofix	Pachete cu pudră	Conține tiosulfat de sodiu, compus de tanare și agenți tampon pentru pH=4,8. Durata de clarificare τ mai mare decât în fixatorul acid Hypam. Spălare mai rapidă decât după fixatorul acid Hypam. Capacitate de prelucrare 2 m ² film/l fixator până la dublarea valorii τ
	DU PONT		
6	Fixator C 42F	Flacoane cu lichid concentrat	Destinație: prelucrarea în mașini tip Cronalith 42 C sau la temperatură înaltă
	KODAK		
7	Soluție de tanare Kodak	Flacoane cu lichid concentrat	Ca adaus la fixatorul rapid lichid Kodak formează un fixator tanant

BIBLIOGRAFIE

1. Nențescu, C. D. *Chimie generală*, Editura tehnică, București, 1963, ed. a II-a.
2. Mees, C.E.K., James, T. H., *The theory of the photographic process*, New York, The Macmillan Company, 1966 și ed. 1942, 1954.
3. Eric Chambers, *Manual of graphic reproduction for lithography*, London Litho training services ltd, 1978.

4. Hirsch, H. ș.a. The Journal Photographic Science, vol. 14, 1966, p. 102.
5. Nicolae, M., *Fizico-chimila proceselor fotografice*, Ed. Academiei, București, 1964.
6. Hirsch, H. The Journal of Photographic Science, vol. 22, 1974, p. 247.
7. Chateau, H. și Pouradler, J. Science et Industrie Photographique, 24, 1953, p. 139.
8. Bliumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotokino-materialov*. Ed. „Iskusstvo“, Moscova, 1967.
9. Baines, H. The Journal of Photographic Science, 3, 1955, p. 175.
10. Vareine, J. L'imprimerie nouvelle, iunie, 1966, p. 113.
11. Green, A. Photographic Science and Engineering, vol. 19, nr. 2, 1975, p. 124.
12. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, vol. 21, 1973, p. 139.
13. Bliumberg, I. ș.a. Uspehi naucnoi fotografii, tom. IV, 1955, p. 190.
14. Battaglia, C. J. și Honnich, W. D. Photographic Science and Engineering, vol. 11, nr. 5, 1967, p. 336.
15. Lumière, L. și Seyewetz, A. Brit. J. Phot., 55, 1908, p. 417. citat în [2].
16. Hrapkova, L. A. și Spasokukotkii, N. S. Jurnal i prikladnoi fotografii i kinematografii, tom. 12, 4, 1967, p. 291.
17. Nicolae, M. Science et Industrie Photographique, 2, 33, 1962, p. 161.
18. Stonkam, J. P., Kragh, A. M. The Journal of Photographic Science, vol. 14, 1966, p. 97.
19. Aelterman, M. și Vanreusel, G. The Journal of Photographic Science, vol. 21, 2, 1973, p. 71.
20. Green, A. și Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, vol. 19, nr. 6, 1971, p. 199.
21. Frank, K. The Journal of Photographic Science, vol. 14, 1966, p. 44.
22. Stevens, G. W. W., Block, P. The Journal of Photographic Science, nr. 7, 1959, p. 111.
23. Pope, C. I., J. Res. Natl. Bur. Std., 64 C, 1960, p. 65 și 67 C, 1963, p. 15, citat în [2].
24. Levenson, G. I. P. și Sharpe, C. J. The Journal of Photographic Science, 4, 1956, p. 89.

25. Ferrari, N. *Progresso Fotografico*, Italia, 77, 8, 1970, p. 47.
26. Charlton, A. D. *Inland Printer American Lithographer*, vol. 180, 4, 1978, p. 45.
27. Charlton, A. D. *idem*, nr. 5, p. 49.
28. Charlton, A. D. *idem*, nr. 6, p. 42.
29. Badea, M. *Buletinul intern al C.I.P.*, dec., 1979.
30. Gherasimova, T. N., Bromberg, A. B. *Jurnal nauchnoi i prikladnoi fotografii i kinematografii*, tom. 11, nr. 3, 1966, p. 210.
31. Irod, A., Mihail, R. *Poligrafia*, 1, 37, 1973, p. 30.
32. Lühr, F., Hübner, G. *Rezepte*, VEB Filmfabrik Agfa Wolfen, R.D.G., 1960.
33. Watter, O., Ziesche, W. *Die Agfa-Spezial-Farbauszugfilme*, Agfa Wolfen, R.D.G.
34. Hübner, G., Krause, W. *Rezepte*, ORWO, VEB Filmfabrik Wolfen, R.D.G. 1978.
35. *Prospecte tehnice*, Agfa-Gevaert, Mortsel-Belgia, Kodak-Pathé, Franța, Ilford, Limited, Ilford, Essex, Anglia.

5

SPĂLAREA

În etapele de dezvoltare, stopare și fixare a imaginii, emulsia filmului acumulează reactanții și produșii de reacție. Pentru evitarea oricăror reacții ulterioare, aceștia trebuie îndepărtați prin spălare cu apă. Etapa de spălare are deci rolul de a îndepărta substanțele dăunătoare și de a conserva astfel în timp imaginea. Aceasta se realizează prin introducerea filmului într-o cuvă cu apă de spălare sau într-un jet de apă curgătoare, până la stabilirea prin difuzie a unui echilibru între concentrația produșilor solubili din emulsie și apă. Dacă concentrația reziduală a reactanților în film este suficient de mică pentru a nu produce modificări în timp, se consideră asigurată spălarea completă sau plenitudinea operației de spălare. Așadar, plenitudinea operației de spălare se referă la terminarea spălării prin asigurarea unei concentrații, minime, nedăunătoare a reactanților în film.

Prevenirea descompunerii reactanților rămași în emulsie după dezvoltare-fixare poate fi făcută și prin așa-numta stabilizare. Această operație are în vedere transformarea reactanților în compuși chimici stabili în timp, compuși ce nu afectează calitatea imaginii pe film.

În subcapitolele următoare se tratează aspectele legate de rolul spălării în eliminarea produșilor de reacție și reactanților până la anumite limite și determinarea acestora, cinetica difuziei în legătură cu aspectele practice ale spălării filmelor și în sfârșit apele reziduale foto.

5.1. URMELE DE REZIDUURI CHIMICE ÎN FILM

Operația de spălare este etapa cea mai simplă în ciclul de prelucrare a filmului, dar trebuie privită cu toată atenția, deoarece urmările unei spălări necorespunzătoare provoacă neplăceri care sînt sesizate imediat sau după un timp mai îndelungat: modificarea densității optice, deprecierea calității punctului de raster, îngălbenirea filmului, impregnarea emulsiei cu impuritățile conținute în apa de spălare, apariția după uscarea a unor pete pe film datorate sărurilor neîndepărtate complet de la suprafața acestuia etc.

5.1.1. DETERMINAREA URMELORE DE REZIDUURI

În urma prelucrării necorespunzătoare a filmului, în etapa de fixare și spălare pot rămîne în stratul de gelatină compuși care provoacă reacții ulterioare nedorite:

Argintul ionic, provenind în special din complexii solubili neeliminați, poate provoca reacții ulterioare de transformare în compuși colorați care opacizează filmul. O metodă rapidă și accesibilă pentru determinarea calitativă a sărurilor de argint prezente în emulsie după prelucrarea filmului [1] este aceea bazată pe formarea sulfurii de argint în prezența sulfitului de sodiu: dintr-o soluție 0,2% sulfitul de sodiu se depune o picătură pe suprafața transparentă a filmului. După două-trei minute se îndepărtează excesul și se analizează transparența filmului. Orice diferențiere de culoare între suprafața cercetată, comparativ cu cea care o înconjură, denotă prezența sărurilor de argint în emulsie.

Hidrochinona rămasă din etapa de dezvoltare poate provoca reacții ulterioare (în timp) de reducere la argint metalic. Cu metoda detecției hidrochinonei bazată pe adsorbția spectrală la 290 nm [2], descrisă în subcapitolul 2.2 paragraful 3, se pot determina în prezența tiosulfatului urmele de hidrochinonă rămase în

emulsia filmului după prelucrare. Metoda este suficient de sensibilă, permite diferențierea cantitativă a urmelor de hidrochinonă în filmul prelucrat.

De asemenea, metoda este adecvată stabilirii cineticii difuziei hidrochinonei în stratul de emulsie. În acest fel, este posibilă și determinarea timpului minim necesar pentru îndepărtarea excesului de hidrochinonă în etapele posterioare dezvoltării. Spre exemplu, curba din fig. 2.29, stabilită pentru spălarea filmului după prelucrarea în baie unică [2, 3], indică valoarea minimă a timpului de spălare la 60 secunde.

Reziduul de hidrochinonă în film produce, în anumite condiții, urme vizibile, începînd cu perioada imediat următoare spălării. Cantitatea de hidrochinonă reziduală admisă trebuie să fie sub limita concentrației care produce urme pe film. În general, este acceptată ca normală lipta totală a urmelor de hidrochinonă depistate prin metoda indicată și aceasta se obține în timpul afectat prelucrării filmelor fototehnice în etapele posterioare dezvoltării. Așadar, hidrochinona rămasă din etapa de dezvoltare este eliminată prin difuzie în timp suficient pe parcursul a două etape (fixare, spălare), conținutul de reziduu rămînînd neînsemnat. Totuși, la anumite procedee de prelucrare a filmelor este necesară, determinarea exactă a reziduului de hidrochinonă pentru stabilirea unui timp optim în prelucrarea filmelor color, în baie unică etc.

Tiosulfatul, sub forma sării de sodiu, de amoniu, sau a complexilor cu argintul, produce prin descompunere în timp compuși colorați (de exemplu Ag_2S) care îngălbenesc filmul. Chiar în condiții dezavantajoase, adică în cazul unui fixator cu un grad avansat de epuizare și menținerea insuficientă a filmului în baia de fixare, argintul din halogenură este complexat de ioni tiosulfat [4, 5]. Argintul nedorit rămas în emulsie provine deci, nu din argintul halogenurii, ci în special de la acești complecși care nu sînt eliminați în totalitate în apa de spălare. Mai mult, gradul de solubilitate al compușilor complexați, așa cum s-a arătat în paragraful 4.1.1., este diferit, pericolul descompunerii acestora

în timp fiind mai mare tocmai la complexii formați în prima parte a reacției de fixare [6].

Admițînd deci complexarea halogenurii de argint și eliminarea avansată a hidrochinonei în condiții normale încă din etapa de fixare, determinarea restului de ioni tiosulfat rămași în film după spălare reprezintă, cu bună aproximație, un punct de referință pentru aprecierea spălării complete (plenitudinea operației de spălare). Dealtfel, normele de calitate [7, 8] referitoare la reziduurile nedorite în film după prelucrare, indică de obicei numai conținutul maxim admis de tiosulfat, recomandat în special pentru straturile fotografice care nu sînt folosite imediat.

5.1.2. PLENITUDINEA OPERAȚIEI DE SPĂLARE

Există două posibilități de stabilire a plenitudinii operației de spălare (spălarea completă) față de reziduul de tiosulfat: determinarea tiosulfatului în emulsia filmului (1) și determinarea conținutului de tiosulfat prin urmărirea cineticii difuziei în apa de spălare (2).

1) *În emulsia filmului*

— O metodă preluată în standardele de calitate din cîteva țări (British Standard 1153, 1955; American National Standards Institute — ANSI—PH 1—28 1969; International Standards Office R 417) stabilește urmele de tiosulfat în filmul prelucrat cu ajutorul unei soluții de clorură mercurică și bromură de potasiu, în felul următor: Se introduce o bucată de film prelucrat cu suprafața de $1 \text{ in}^2 \approx 6,45 \text{ cm}^2$ într-o soluție conținînd clorură mercurică (v. și mai jos). După 15 minute se stabilește gradul de transparență al soluției față de o serie de soluții standard. Prin acest procedeu se pot măsura cu exactitate cantități reziduale de tiosulfat mai mici de $0,005 \text{ mg/in}^2$. Utilizarea se limitează la filmele fototehnice, rezultatele pentru hîrtia fotografică fiind neconcludente datorită reținerii tiosulfatului în fibrele de celuloză ale suportului.

— Pentru determinarea curentă în atelierele de fotoreproducere a urmelor de tiosulfat se poate folosi o metodă calitativă [1, 9] care se bazează pe folosirea azotatului de argint: se depune pe porțiunea transparentă a unui film uscat o picătură dintr-o soluție 1% azotat de argint în apă distilată. După 2—3 minute se îndepărtează excesul de soluție și se observă pe film gradul de transparență comparativ cu regiunea învecinată. Colorația alb-gălbuie indică prezența urmelor de tiosulfat în filmul prelucrat. Metoda este ușor de aplicat, nu necesită aparatură, iar rezultatul, deși calitativ, reprezintă un indiciu sigur de realizare a plenitudinii spălării și eventual a calității fixării.

— Stabilirea cantitativă a tiosulfatului în emulsia filmului este posibilă cu metoda diferenței de greutate [7]. Metoda, folosită și ca procedeu de studiu în laborator, are următorul principiu: se cântărește și se introduce filmul (stabilizat anterior prin două spălări și uscări succesive) într-o soluție de fixator. După uscare, se determină din nou masa, m_2 și prin comparație cu valoarea inițială, m_1 , se stabilește cantitatea de tiosulfat adsorbită. Se introduce apoi filmul în apa de spălare și la diverse intervale de timp acesta se usucă și se cântărește din nou. În momentul spălării complete (diferența de greutate între două cântăriri succesive fiind nulă) se determină masa m_3 după uscarea filmului. Conținutul rezidual de tiosulfat va fi dat în acest caz de diferența $m_2 - m_3$. Prin această metodă s-a stabilit de altfel că metoda cu clorură mercurică pune în evidență numai 1/3 până la 1/2 din cantitatea reală de tiosulfat reținută de emulsie. De asemenea, acest procedeu a confirmat rezultatele obținute prin metoda Matthey-Henn și Pope de determinare a cantității reale de tiosulfat în emulsie.

— Metoda cunoscută în literatură [7—9] după numele autorilor Matthey și Henn cuprinde următoarele etape: tratarea filmului pe suprafața analizată cu azotat de argint, neutralizarea excesului de azotat de argint cu o soluție de clorură de sodiu, fixarea haloge-

nurii de argint formate, spălarea filmului. Conținutul reziduuului de tiosulfat se apreciază după intensitatea colorației gălbui în exces față de suprafața transparentă, de referință, pe același film. Rețetele de preparare a soluțiilor sînt în ordine: 750 ml apă, 30 ml acid acetic glacial, 10 g azotat de argint și apă pînă la 1000 ml; 15 g sulfat de sodiu anhidru, 45 g tiosulfat de sodiu și apă pînă la 1000 ml.

— Metoda Pope [10] reprezintă o modificare a metodei preconizată de Matthey și Henn. Are avantajul că este mai sensibilă și constă în tratarea filmului cu azotat de argint urmată de neutralizarea și stabilizarea excesului de azotat cu o soluție de clorură de sodiu și amoniac. Se prepară soluția A care conține 10 g azotat de argint, 30 ml acid acetic glacial, apă pînă la 1000 ml și soluția B care conține 5 g clorură de sodiu, 40 ml hidroxid de amoniu 25%, apă pînă la 1000 ml. Modul de lucru este următorul: Se depune pe porțiunea transparentă a filmului prelucrat și uscat o picătură din soluția A, se lasă două minute și apoi se îndepărtează cu o hîrtie absorbantă. Se depune apoi în același loc o picătură din soluția B, se lasă două minute și se elimină în același mod surplusul de lichid. După uscare, se măsoară în lumină albastră (filtru Wratten 94) la un densitometru, locul testat în comparație cu regiunea transparentă inconjurătoare. Colorația gălbuie indică prezența urmelor de tiosulfat, valoarea gradului de opacitate stabilind cantitativ acest reziduu. S-a determinat că în medie 0,01 uD citite la densitometrul prin transmisie corespund cu 11 mg tiosulfat de sodiu anhidru/m² film prelucrat. Spre deosebire de celelalte metode, aceasta este mai sensibilă, determină cantitatea reală de tiosulfat în emulsia filmului și poate fi aplicată filmelor imediat după prelucrare cît și după o perioadă mai îndelungată de păstrare [7].

2) În apa de spălare

— Un procedeu cu largi posibilități de aplicare și în activitatea de cercetare îl reprezintă stabilirea cine-

ticiei difuziei tiosulfatului și complexilor solubili, prin urmărirea conductibilității electrice a emulsiei sau apei de spălare [11, 12]. Acest procedeu permite stabilirea în orice moment a echilibrului de difuzie între emulsie și apa de spălare. Modul de lucru a fost discutat în subcapitolul 2.2. paragraful 2, iar utilitatea procedurii reiese și din paragraful 5.2.1. care urmărește problema cineticii difuziei reactanților și produșilor de reacție în etapa de spălare.

— Determinarea capacității apei de spălare de a decolora printr-o reacție de reducere o soluție ce conține ioni de permanganat [1]. Procedeu este calitativ și se determină prin comparație față de efectul produs de apa etalon (apa înainte de contactul cu emulsia filmului), pentru a elimina efectul unor compuși care de asemenea pot decolora soluția de permanganat. Aceasta se compune din 1 g permanganat de potasiu, 2 g carbonat de sodiu și apă distilată pînă la 1 l. Pentru controlul terminării spălării, filmul se introduce într-un vas cu apă proaspătă. Apoi, cîte o picătură din soluția preparată se adaugă în vasul etalon și în vasul cu filmul testat. Dacă colorarea persistă o perioadă de timp egală pentru ambele vase, spălarea este considerată satisfăcătoare, dacă apa din vasul cu film se decolorează înaintea celei din vasul etalon, înseamnă că echilibrul procesului de difuzie nu a fost atins și spălarea este considerată nesatisfăcătoare.

Cantitatea de reziduuri chimice admise. În stabilirea limitei maxime de reziduuri în film se au în vedere concentrațiile substanțelor care prin descompuneri și reacții chimice încep să producă o micșorare sensibilă a transparenței prin îngălbenirea emulsiei. Așa cum s-a arătat, pentru condițiile de prelucrare industrială a filmelor fototehnice este însă suficientă determinarea plenitudinii spălării prin stabilirea urmelor de tiosulfat în emulsia filmului prelucrat.

Normele de calitate menționează cantitatea de tiosulfat maxim admisă exprimată în mg tiosulfat de sodiu anhidru/m² film. Spre exemplu, valoarea admisă

este limitată la 8 mg/m^2 în sistemul DIN sau 10 mg/m^2 în sistemul ANSI, ultima valoare fiind determinată prin metoda cu clorură mercurică.

Valoarea admisă a reziduului este în legătură cu metoda de determinare adoptată. Astfel, aplicind metoda cu azotat de argint (Pope, v. și paragraful 5.1.2) se obțin valori mai mari, apropiate de conținutul real al reziduului în emulsia filmului. Concentrația maxim admisă stabilită prin această metodă ar fi 30 mg/m^2 . Pentru această valoare a reziduului, densitatea colorației galbene (v. paragraful anterior) este de aproximativ 0,03 uD. În practica curentă, filmele analizate prin metoda Pope nu depășesc totuși 0,01 uD, orice depășire a acestei valori indicând o anomalie în procesele de prelucrare.

Recondiționarea filmelor îngălbenite. Datorită descompunerii progresive în timp a urmelor de tiosulfat pînă la sulf precum și combinării cu argintul din imagine, pe filmele aflate în păstrare apare o colorație generală gălbuie. Recondiționarea acestora pentru re folosire este o problemă de interes practic și economic. Procedul folosit constă în retratarea filmului cu fixator concentrat care conține circa $400 \text{ g tiosulfat/l}$. Pentru verificarea recondiționării, este necesară încercarea cel puțin calitativă a plenitudinii spălării prin determinarea reziduului de tiosulfat în filmul retratat.

Este important ca durata de menținere a filmului în fixatorul concentrat să nu depășească timpul necesar dispariției colorației galbene, deoarece imaginea argentică este atacată. S-a constatat că pentru un tratament de 30 minute în fixator, aproximativ 2% din imaginea argentică este distrusă [7]. Aceasta înseamnă că, deși mică, modificarea afectează în special porțiunile întunecate ale imaginii.

În cazuri speciale, pentru prevenirea unor reacții nedorite în emulsie la păstrarea mai îndelungată a filmului prelucrat, se recomandă folosirea așa-numiților „eliminadori de tiosulfat”. Aceștia transformă compușii de tiosulfat în substanțe nedăunătoare, stabile în timp.

Sînt recomandate soluțiile oxidante care reduc tiosulfatul la tetracionat (un compus inactiv), soluțiile de amoniac cu apă oxigenată și eventual bromură de potasiu care reduc tiosulfatul la sulfat.

5.2. CINETICA SPĂLĂRII FILMELORE

Cinetica spălării filmelor cuprinde două etape distincte [13, 14].

Prima etapă corespunde unui gradient înalt de concentrație la interfața film-apa de spălare. Aceasta este caracterizată în principal printr-un proces fizic de transfer de substanță prin stratul de emulsie și de la suprafața stratului de emulsie la apa de spălare. În prima etapă se elimină cea mai mare parte a substanțelor solubile conținute în strat.

A doua etapă corespunde unei concentrații scăzute a substanțelor solubile în strat și unui gradient mic de concentrație la interfața film-apa de spălare. Mărimea concentrației ionului tiosulfat în emulsie este de același ordin de mărime cu cantitatea de tiosulfat (sub forma ionică sau complexat) reținută de gelatina din stratul filmului. În această situație, difuzia din strat este complicată și condiționată și de procesul de schimb între ioni [14, 15]. Tiosulfatul poate fi eliminat numai prin schimb ionic cu ionii existenți în apa de spălare. La schimbul ionic contribuie atât substanțele rămase în strat din prelucrările anterioare cît și cele existente în apa de spălare. Acestea determină influența directă a băilor anterioare de prelucrare și a apei asupra cineticii spălării spre deosebire de prima etapă, cantitatea de substanță transferată în unitatea de timp la interfața film-apa de spălare este mult scăzută.

Procesul fizic de transfer și procesul de schimb ionic sînt prezente în ambele etape, dar influența acestora asupra cineticii spălării este determinantă în prima și respectiv a doua parte a spălării.

Curba din fig. 5.1 prezintă calitativ scăderea conținutului de săruri în emulsia filmului în funcție de

timpul de spălare. Tangentele la cele două ramuri ale curbei pentru porțiunea de contact delimitează zonele de influență determinantă a unuia din cele două procese.

Procesul de eliminare a reactanților și a produșilor de reacție din emulsia filmului în apa de spălare

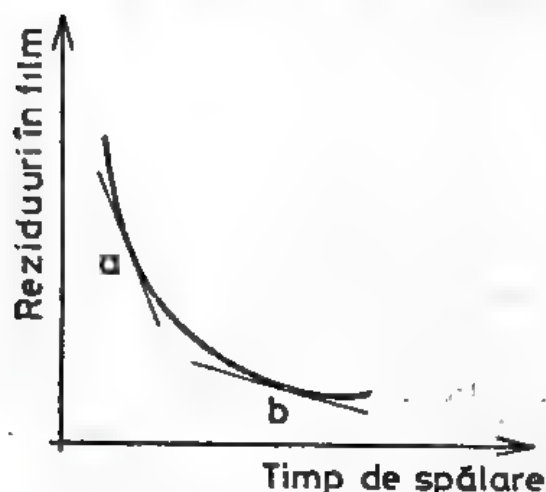


Fig. 5.1. Scăderea rapidă (a) și lentă (b) în timpul spălării a rezidului din film în cazul gradientului înalt și scăzut de concentrație la interfața film-soluție.

depinde de parametrii indicați prin relații de calcul de tipul (2.7) (2.14). Schimbul de substanță la interfața film-apă de spălare este direct proporțional cu coeficientul de difuziune D specific unei combinații date substanță-strat adsorbant, cu timpul t scurs de la începutul operației de transfer pe de o parte și invers proporțional cu grosimea d a stratului de film în stare uscată pe de altă parte.

Rezultă că pentru un film dat, cinetica spălării va depinde de natura și concentrația componentelor în apa de spălare, natura și concentrația componentelor din băile anterioare, aflați în emulsia gomflată, valoarea temperaturii și reînnoirea la interfața film-apa de spălare.

5.2.1. ECHILIBRUL GOMFLĂRII

Pentru condiții constante de temperatură și tip de emulsie, gomflarea stratului depinde de natura și concentrația substanțelor solubile existente în film sau în lichidul cu care este pus în contact [16].

Prin trecerea unui film de la o soluție la alta are loc difuzia substanțelor solubile de la soluție în stratul de gelatină și din strat în soluție până la stabilirea unui echilibru al concentrațiilor în strat și lichid,

(v. și fig. 2.4). Schimbările în starea de gonflare a stratului sînt datorate în primul rînd intersecției gelatinei cu ioni în contact (1) și numai în mică măsură „dilatării” și „contractării” stratului sub influența presiunii (2) :

1) Tendința de gonflare este sensibilă atunci cînd soluția în contact este compatibilă și acceptată de stratul de gelatină. În acest sens, natura apei folosite în operația de spălare are un efect direct asupra cineticii spălării.

2) Tendința de modificare a gonflării prin acțiunea unei forțe exterioare exercitate asupra stratului de gelatină este redusă și dovedește importanța decisivă a naturii și concentrației soluției cu care vine în contact. Presarea stratului gonflat nu elimină mai mult de 15% din soluția adsorbită și aceasta este imediat resorbită la anularea forței exterioare. Acest comportament al stratului de film este important în stabilirea efectului presiunii exercitate de ruloul de antrenare a filmului prin cuvele cu soluții ale mașinii de prelucrare automată.

Pentru prima tendință semnalată sînt posibile două situații :

a) Dacă ioni din soluție nu interacționează chimic cu gelatina din emulsia filmului, ar fi de așteptat ca gonflarea să descrească cu creșterea concentrației soluției. Într-adevăr, pentru soluțiile multor săruri în apă se observă micșorarea gonflării odată cu creșterea concentrației fig. 5.2 [17]. Această comportare a gelatinei este folosită în situațiile cînd este necesară reducerea gonflării pentru a evita deformarea mecanică a stratului de emulsie. Sulfatul de sodiu este unul

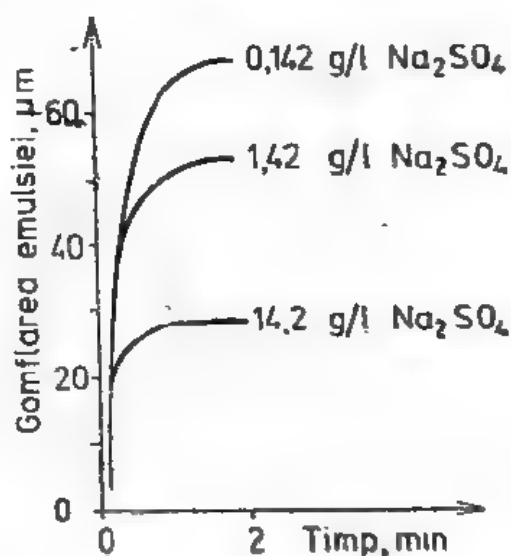


Fig. 5.2. Diminuarea gonflării emulsiei filmului cu creșterea concentrației soluției în contact.

din compușii folosiți în practică pentru prevenirea gonflării excesive a emulsiei în timpul spălării. Același efect îl are și sulfatul de magneziu, ionul magneziu provocând chiar o reducere mai accentuată a gonflării decât în cazul ionului de sodiu. Durețea temporară a apei prin bicarbonatul de sodiu produce de asemenea o micșorare a efectului de gonflare a emulsiei.

b) Dacă ionii interacționează cu gelatina, efectul concentrației asupra gonflării poate fi diferit. Această interacțiune poate fi permanentă sau temporară, în acest ultim caz ionii fiind desorbiți prin spălare într-un lichid cu o concentrație mai mică a acestora. Homfeister a stabilit seria care îi poartă numele și reprezintă ordinea în care ionii influențează gonflarea gelatinei.

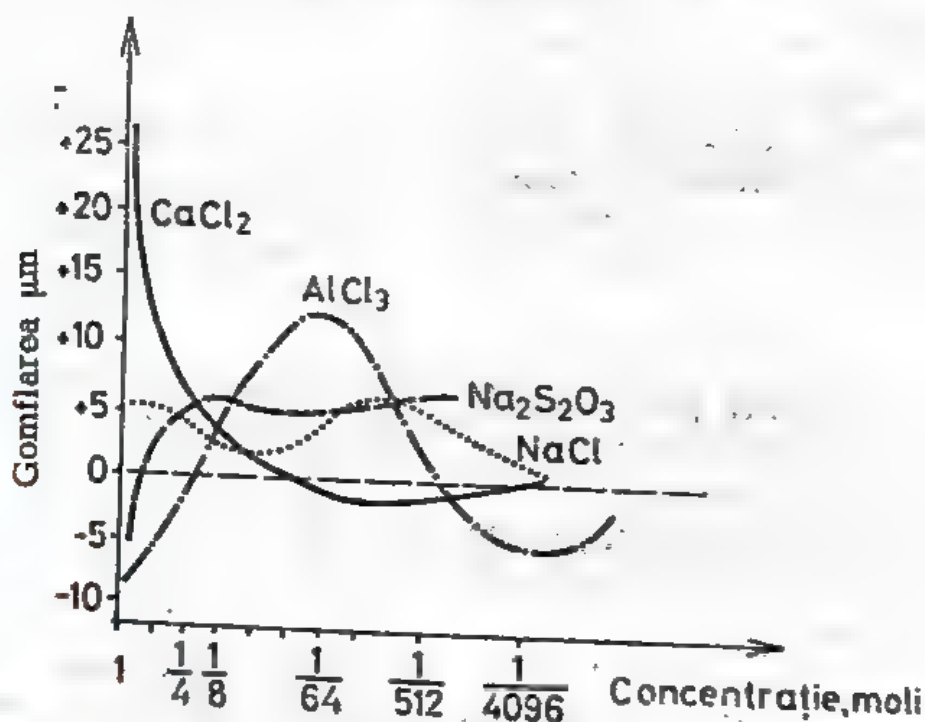


Fig. 5.3. Abaterile gonflării în soluții cu diferite concentrații față de gonflarea emulsiei în apă deionizată.

Cercetări ulterioare [16] au arătat însă că gonflarea pentru un anumit ion depinde și de concentrația acestuia în soluție: în funcție de domeniul valorilor de concentrație al ionului în soluție se obține o creștere sau dimpotrivă o descreștere a grosimii stratului de emulsie a filmului. Curbele din fig. 5.3 demonstrează

acest efect prin urmărirea variației gomflării la menținerea timp de 4 minute într-o soluție de o anumită concentrație a unui film pregomflat 4 minute în apă deionizată. Variația se exprimă față de gomflarea unui film identic menținut 8 minute în apă deionizată. În ordonată sînt notate variațiile în plus sau în minus față de valoarea grosimii stratului de referință pentru apa deionizată iar în abscisă concentrațiile soluției încercate.

Din analizarea graficelor rezultă că la o concentrație de circa 0,7 M, soluția de tiosulfat în apă are un efect similar asupra gomflării cu acela exercitat de apa deionizată. Concentrația superioară acestei valori produce reducerea grosimii stratului pe cînd concentrația inferioară inițiază creșterea grosimii stratului (v. și paragraful 4.2.2).

La introducerea filmului în apa de spălare se trece de la o concentrație mare a tiosulfatului la o concentrație mai mică și, ca urmare, conform curbei din fig. 5.4, are loc o mărire a grosimii stratului. În acest caz are loc deci un efect de creștere a grosimii stratului odată cu scăderea generală a concentrației sărurilor în emulsie.

Graficele din fig. 5.3 arată că sensul gomflării gelatinei poate fi și invers față de cazul tiosulfatului. Astfel, la clorura de calciu rezultă o gonflare mai puternică pentru contactul cu soluții mai concentrate. De asemenea, la introducerea emulsiei în soluții cu concentrații diferite de a soluției pentru care s-a stabilit echilibrul, variația bruscă a curbei (vîrfurile) este pozitivă în cazul trecerii de la o soluție de concentrație mai mare la o soluție de concentrație mai mică și negativă în cazul trecerii de la o

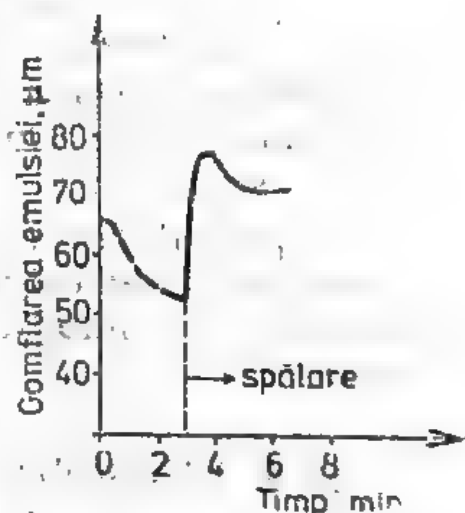


Fig. 5.4. Mărima grosimii stratului de emulsie în timpul spălării datorită scăderii bruște a concentrației de tiosulfat în strat.

concentrație mică la una mare. Ca și în cazul tiosulfatului, după formarea vîrfului, curba gomflării se stabilizează la nivele mai mici sau mai mari după cum vîrful a fost pozitiv sau negativ.

În concluzie, referitor la comportarea emulsiei prin trecerea de la baia de spălare cu apa provenită din rețeaua de alimentare a orașului conținând și cationi de metale alacino-pămîntoase, se desprind următoarele [16]:

Direcția modificării gomflării este dictată de concentrația la echilibru a ionilor din film și cei din vechea soluție pe de o parte și concentrația ionilor în noua soluție în care s-a introdus filmul pe de altă parte, și anume:

— primul răspuns al gelatinei la scăderea concentrației solutului în noua soluție este creșterea bruscă a gomflării. După o perioadă de timp, soluția mai diluată poate aduce în final stratul la un nivel de gonflare mai scăzut;

— primul răspuns al gelatinei la creșterea concentrației soluției este micșorarea gomflării iar în final echilibrul este stabilit la un nivel de gonflare mai ridicat.

5.2.2. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE A BĂILOR ANTERIOARE

Timpul de realizare a spălării complete în condiții identice de contact a filmului cu apa de spălare, depinde și de prelucrarea în băile anterioare. O influență directă o au fixatorul și baia de stopare prin: natura cationilor legați de anionul tiosulfat; influența celorlalți componenți ai soluției de fixare și stopare; pH-ul fixatorului și băii de stopare; gradul de epuizare al fixatorului; timpul de contact cu soluțiile din băile anterioare.

1) Influența tiosulfatului. Natura cationilor Na^+ și NH_4^+ legați de anionul tiosulfat nu ar trebui în mod normal să influențeze sensibil spălarea filmelor iar de-

terminările experimentale prin metodele cunoscute pentru controlul difuziei substanțelor din strat confirmă acest fapt, fig. 5.5, a.

În literatură sînt date contradictorii referitoare la acest aspect, unii autori [19] neindicînd o diferență între viteza de spălare în funcție de prezența cationului Na^+ sau NH_4^+ , alții indicînd o spălare mai rapidă cu circa 30% după fixarea cu tiosulfat de amoniu [18].

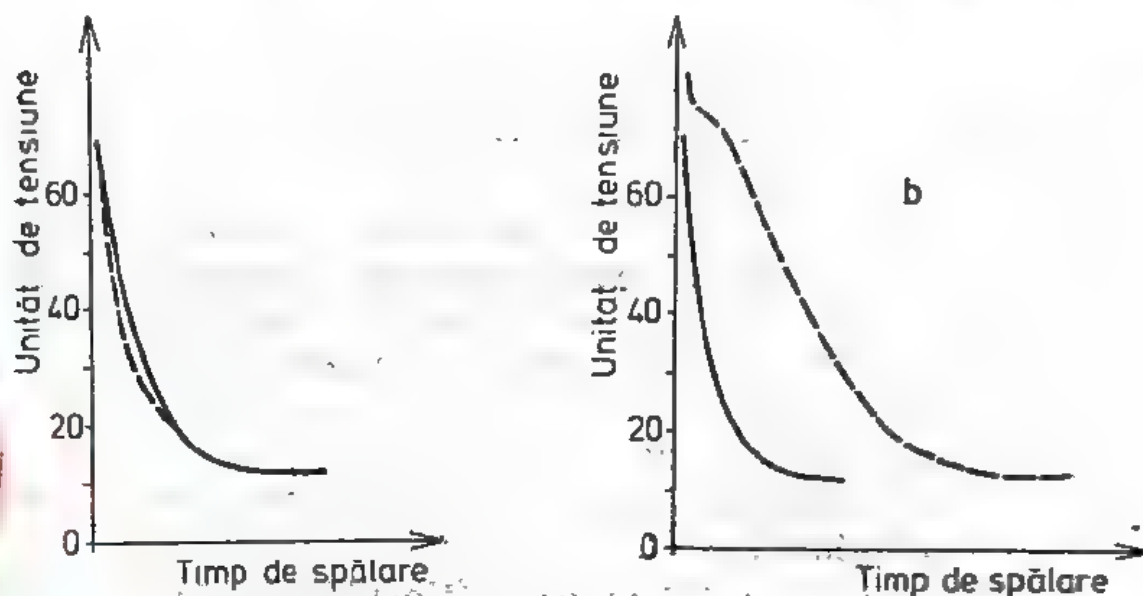


Fig. 5.5. Spălarea filmului după fixarea într-o soluție conținând tiosulfat de sodiu. - - - și alta conținând tiosulfat de amoniu — :
a — fără adaus; b — cu adaus de acid acetic și alaun.

Este acceptat totuși că în prezența unor compuși cum ar fi acidul acetic și compușii tananți, viteza spălării suferă modificări sensibile în funcție de natura cationului legat de anionul tiosulfat, fig. 5.5, b. Curba conductivității pentru spălarea filmului după prelucrarea într-un fixator cu tiosulfat de amoniu, acid acetic 45 ml/l și alaun de potasiu 15 g/l, atinge palierul stabilizîndu-se pentru o durată de timp mai scurtă decît curba corespunzătoare unui fixator cu tiosulfat de sodiu și aceleași adausuri. Aceasta confirmă viteza mai mare de spălare a filmelor fixate în baia acidă tanantă cu tiosulfat de amoniu.

În tabelul 5.1 este trecută variația reziduuului de tiosulfat după spălarea unui film prelucrat 4 minute

Tabelul 5.1

Reziduu sub forma $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mg/m² film după 80 s spălare. Filmul a fost prelucrat anterior într-un fixator tanant (15 g alaun/l), timp de 4 minute.

Tip fixator ml acid acetic/l	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mg reziduu/m ² A	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ mg reziduu/m ² B
0	880	810
15	815	510
45	720	334

în fixator tanant cu diverse concentrații de acid acetic. Din analizarea datelor rezultă aceeași influență evidentă a cationului Na^+ și NH_4^+ asupra cineticii difuziei substanțelor din strat în timpul spălării. Compoziția chimică a fixatorilor: A — 148 g/l tiosulfat de sodiu, 25 g/l metabisulfid de sodiu, 15 g/l alaun; B — 148 g/l tiosulfat de amoniu, 25 g/l metabisulfid de sodiu, 15 g/l alaun.

Eliminarea cu întârziere a tiosulfatului la spălare în cazul prelucrării anterioare într-un fixator acid tanant conținând cationul Na^+ este explicată prin formarea unui complex intermediar dificil de îndepărtat din strat.

2) Influența celorlalți componenți ai băii de fixare.

Compusul tanant provoacă menținerea la un nivel ridicat a rezidului de tiosulfat în emulsia filmului după spălare, ca urmare a favorizării creșterii adsorbției în gelatină a anionului tiosulfat și a complexilor de argint. De asemenea compusul tanant micșorează grosimea stratului de emulsie îngreunând procesul de difuzie în strat. Din fig. 5.6 rezultă comportamentul diferit al stratului de spălare, pentru două tipuri de fixatori: fixator preparat cu și fără compusul tanant. Consecința micșorării grosimii stratului de emulsie în cazul folosirii unui fixator tanant este realizarea primei etape a spălării într-un timp mai scurt decât cel corespunzător unui fixator netanant.

În graficul din fig. 5.7, alcătuit pe baza datelor furnizate de metoda conductibilității stratului (subcapitolul 2.2 paragraful 2), se observă atingerea rapidă a palierului pentru curba care reprezintă spălarea filmului scos din fixatorul tanant [13]. Aceasta arată că

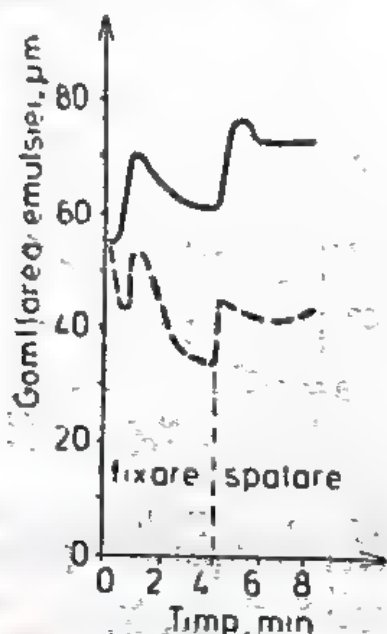


Fig. 5.6. Micșorarea grosimii stratului de emulsie în timpul spălării în cazul fixării filmului într-un fixator tanant --- și normal —.

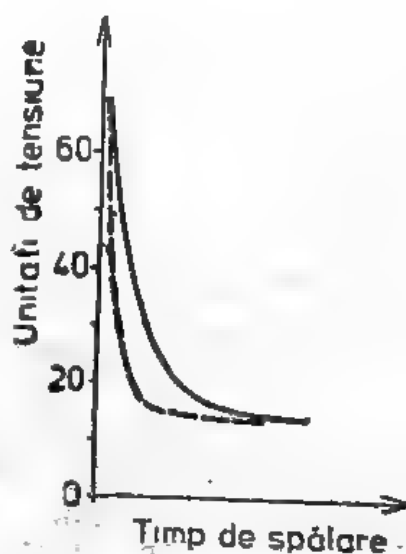


Fig. 5.7. Măsurătorile efectuate prin metoda conductometrică confirmă eliminarea mai rapidă a reziduurilor din emulsie în cazul spălării unui film provenit dintr-un fixator acid tanant (15 g/l alaun de aluminiu) --- față de un film provenit dintr-un fixator acid —.

echilibrul strat-apă este atins mai repede în cazul folosirii anterioare a unui fixator tanant. Valoarea finală absolută a concentrației reziduuului de tiosulfat în film este însă mai mare în cazul folosirii unui fixator tanant față de un fixator netanant [20]. Curbele din fig. 5.8 confirmă valoarea ridicată a reziduuului după spălarea filmului prelucrat în fixator tanant (15 g/l alaun de aluminiu) față de filmul prelucrat în fixator netanant.

Între concentrația compusului tanant în fixator și timpul de spălare a filmului este o relație de proporționalitate directă de tipul celei exprimate în curba din fig. 5.9 [8]. În ordonată s-a trecut timpul de spălare necesar ajungerii concentrației tiosulfatului în film la valoarea 25 mg/m^2 , în condițiile menținerii constante a

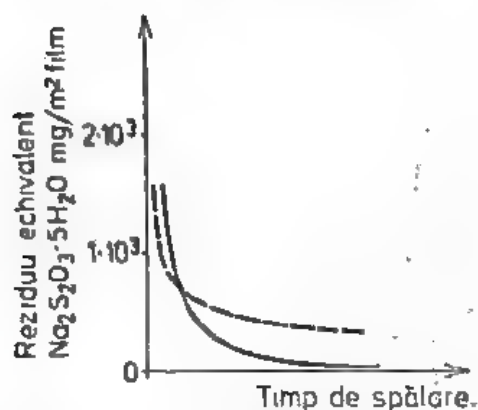


Fig. 5.8. Nivelul urmelor de tiosulfat din stratul de emulsie în timpul spălării unui film prelucrat într-un fixator acid tanant (15 g/l alaun de aluminiu) --- și a unui film prelucrat într-un fixator acid —.

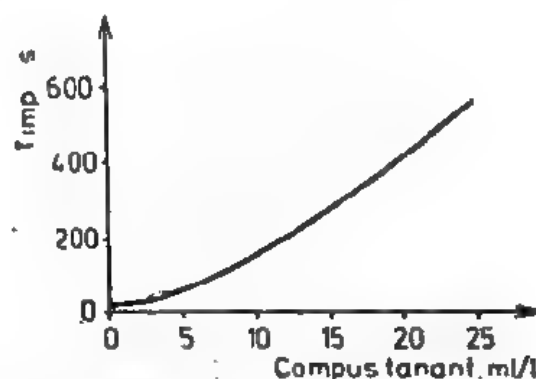


Fig. 5.9. Prelungirea duratei necesare spălării filmului în funcție de concentrația de alaun în baia de fixare.

acidității ($\text{pH}=4,8$) iar în ordonată s-a trecut volumul de soluție tanantă adăugată fixatorului.

Așadar, în cazul folosirii unui fixator tanant rezultă necesitatea prelungirii timpului de spălare pentru asigurarea eliminării în limitele cerute a impurităților din stratul filmului. Dacă este necesară menținerea constantă a timpului de spălare spre exemplu în cazul unei mașini automate de prelucrare, modificarea temperaturii sau mărirea debitului apei în cuva de spălare pot compensa influența nedorită a soluției de tanare. Ridicarea temperaturii trebuie urmărită cu precauție pentru evitarea gonflării excesive a emulsiei.

Acidul acetic adăugat unui fixator obișnuit grăbește procesul de difuzie în prima parte a spălării, dar menține un conținut ridicat de tiosulfat în emulsie

chiar după o spălare îndelungată. Efectul eliminării rapide a tiosulfatului în prima parte a spălării și eliminarea încetinită în a doua parte rezultă din tabelul 5.2 [11], alcătuit pentru cazul menținerii filmului în fixator pe perioadele τ de clarificare și 4 minute.

Tabelul 5.2

Reziduu sub forma de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mg/m² film după 40 secunde de spălare

Adaus la fixator acid acetic ml/l	Reziduu mg/m ²	
	după perioada de clarificare	după 4 min
0	383	109
15	308	128
45	324	167

Acidul acetic adăugat unui fixator tanant influențează pozitiv cinetica spălării [21]. Din fig. 5.10 alcătuită cu datele obținute de Green și Levenson [11] pentru un fixator (148 g/l tiosulfat de amoniu, 25 g/l metabisulfid de sodiu) la care s-au adăugat 15 g/l alaun, reiese scăderea de 2—3 ori a rezidului de tiosulfat datorită conținutului în acid acetic al fixatorului. Viteza difuziei este relativ mică, datorită compusului tanant, dar acidul acetic restrânge efectul acestuia. Totuși, valoarea rezidului de tiosulfat în film după spălarea timp de 80 secunde (comparativ cu 40 secunde pentru datele din tabelul 5.2) este situată peste limita admisă. În cazul prezenței acidului acetic la un fixator tanant, o influență sensibilă o are natura cationului legat de tiosulfat, așa cum s-a arătat mai sus.

Ionii sulfid influențează atât cinetica difuziei de spălare cât și conținutul de reziduu final în emulsie (fig. 5.11) [13]. Curba rezidului pentru spălarea filmului prelucrat anterior într-o baie de tiosulfat arată o eliminare mai greoaie a tiosulfatului din strat în com-

parație cu curba corespunzătoare filmului prelucrat într-o baie de fixator (tiosulfat și sulfat de sodiu). Acest efect este pus pe seama micșorării schimbului de ioni tiosulfat în absența sulfitului sau pe seama degradării

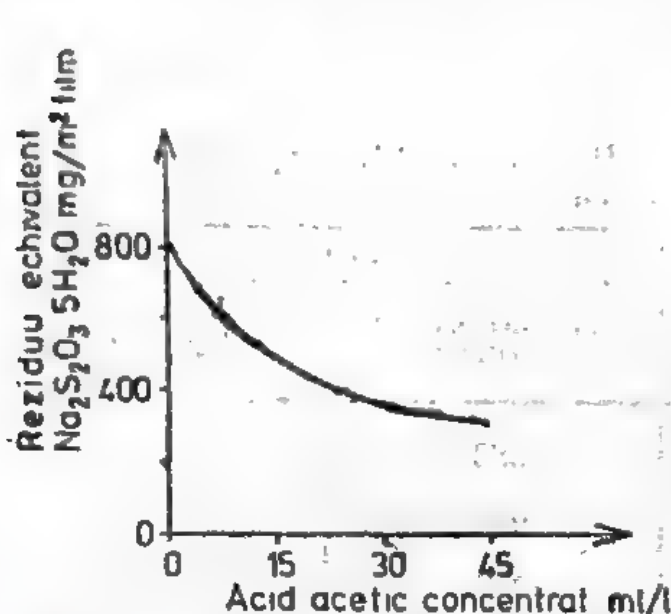


Fig. 5.10. Reziduul din stratul de emulsie la spălarea unui film prelucrat într-un fixator tanant cu diverse concentrații de acid acetic.

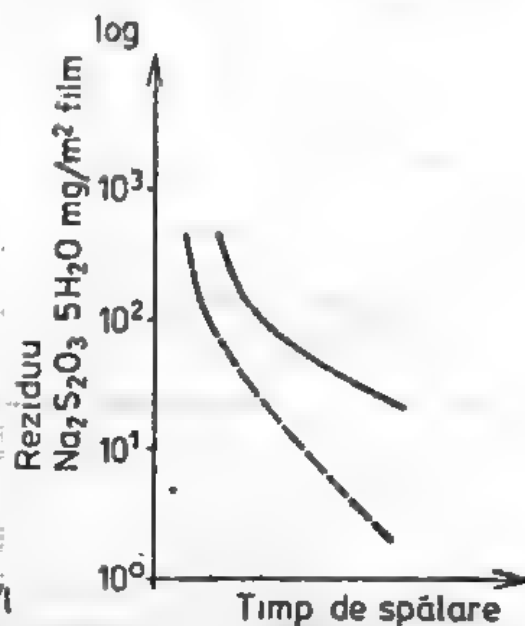


Fig. 5.11. Nivelul reziduului în emulsia filmului prelucrat într-o soluție de tiosulfat de sodiu cu adăus de sulfat --- și fără adăus —.

tiosulfatului în lipsa sulfitului care are rol de stabilizant [13].

3) **pH-ul fixatorului.** Această mărime nu modifică substanțial gomflarea emulsiei filmului în etapa de spălare (fig. 5.12) [12]. Gomflarea este aproximativ direct proporțională cu valoarea pH-ului. Curbele din figură sînt trasate pentru valori în domeniul acid ($\text{pH}=4,5$ — apropiată de valoarea punctului izoelectric), neutru ($\text{pH}=7,0$) și bazic ($\text{pH}=12,0$). Valoarea pH-ului a fost reglată la fixator prin adăus de hidroxid de sodiu.

Spălarea completă este atinsă într-un timp mai scurt pentru filmul prelucrat în fixator cu pH bazic, cinetica difuziei produsilor de reacție din strat fiind mai rapidă pentru valori ridicate ale pH-ului. Se apreciază că nu este o diferență sesizabilă asupra spălării în funcție de pH-ul fixatorului, cu excepția valorilor în

apropiere de punctul izoelectric al gelatinei. Modificarea concentrației reziduuului după spălare, pentru pH-ul în apropierea punctului izoelectric, este dedusă și din

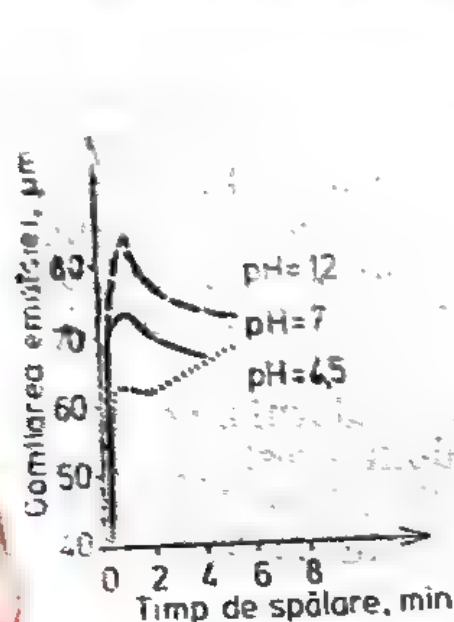


Fig. 5.12. Variația grosimii stratului de emulsie în timpul spălării cu apă la diverse valori de pH.

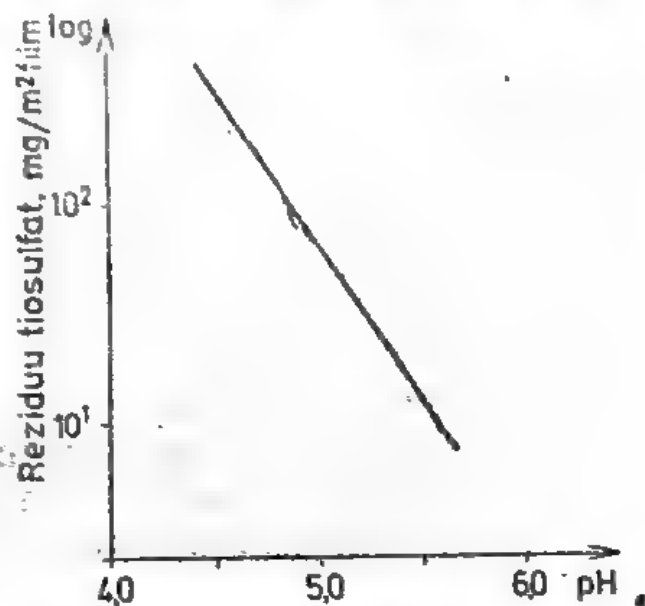


Fig. 5.13. Modificarea reziduuului de tiosulfat la spălarea timp de 4 minute a unui film prelucrat într-un fixator tanant la diverse valori de pH.

graficul trasat în fig. 5.13 ce reprezintă scăderea reziduuului după spălare odată cu creșterea valorii pH-ului fixatorului.

4) Gradul de epuizare al fixatorului. Creșterea conținutului de argint (complexii argintului cu tiosulfatul) în soluția de fixare modifică condițiile de realizare a spălării, în special pentru prima etapă a eliminării produșilor de reacție din emulsie. După datele lui Aelterman și Vanreusel [6] s-a obținut graficul din fig. 5.14, reprezentând variația concentrației tiosulfatului în emulsie în func-

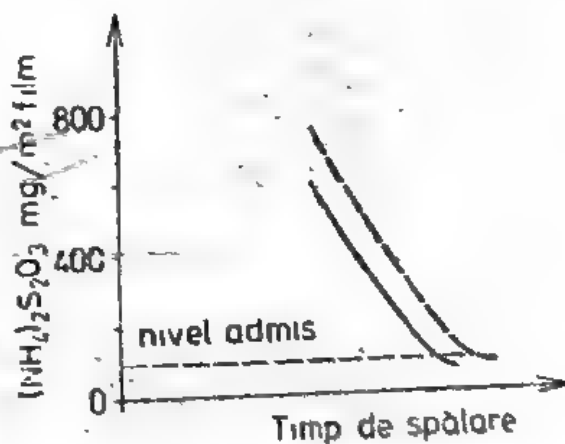


Fig. 5.14. Prolungirea duratei de spălare în cazul prelucrării filmului într-un fixator epuizat, 6 g Ag/l și într-un fixator proaspăt.

ție de timpul scurs de la începerea operației de spălare într-un aparat automat de prelucrare cu un debit de apă de 11 l/min, pentru două situații: filmul prelucrat într-o soluție de fixare epuizată și una proaspătă. În prima parte a operației de spălare, corespunzătoare concentrației ridicate a substanțelor în emulsie, viteza difuziei este mai mare pentru cazul prelucrării anterioare într-o soluție de fixator proaspăt. În a doua parte a operației de spălare, odată cu scăderea concentrației substanțelor în emulsie, curbele se apropie și ambele sînt situate sub limita concentrației de tiosulfat maxim admisă.

În cazul epuizării avansate a fixatorului, concentrația complexilor argentic insolubili crește și odată cu aceasta scade posibilitatea realizării spălării complete, chiar dacă se prelungește durata spălării.

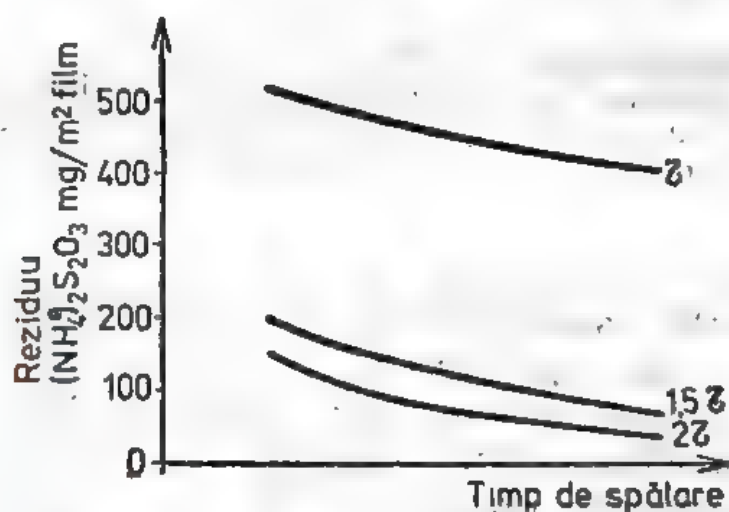


Fig. 5.15. Nivelul rezidului de tiosulfat în emulsie după spălarea filmului menținut în fixator pe durata τ de clarificare și pe durate mai mari de timp: $1,5\tau$, 2τ .

5) Timpul de contact cu soluțiile din prelucrările anterioare. Menținerea insuficientă a filmului în soluția de fixare determină în faza de spălare o viteză scăzută a difuziei la interfața film-apă. În graficul din fig. 5.15, construit după datele publicate de Aelterman și Van-reusel [6], este trecută variația concentrației rezidului de tiosulfat în film în funcție de timpul de menținere

În fixator. Menținerea filmului în fixator pe o perioadă egală cu timpul de clarificare produce eliminarea lentă a tiosulfatului în operația de spălare. Odată cu creșterea duratei de menținere a filmului în fixator, reziduul de tiosulfat scade rapid în timpul spălării. Explicația poate fi găsită prin considerarea solubilității reduse a complexilor argentici cu tiosulfatul formați în prima parte a operației de fixare.

5.2.3. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI APEI

Efectul compoziției apei este sesizabil atât în mod indirect la prelucrarea filmului prin influența asupra comportării soluțiilor chimice cât și direct în operația de spălare la care se consumă circa 98 % față de totalul apei folosite în prelucrarea filmelor.

Apa folosită în atelierele de fotoreproducere provine de obicei din rețeaua de alimentare a orașului sau din stațiile proprii ale întreprinderii care valorifică pînza de apă freatică. Pînă la intrarea în rețeaua de alimentare, apa de suprafață sau subterană este supusă unor tratamente fizice și chimice în scopul: înlăturării suspensiilor formate din resturi organice și minerale (epurare prin procedee fizice și chimice), micșorării durtății temporare (bicarbonații) și durtății permanente (clorurile și sulfatii), încadrării în normele igienico-sanitare (dezinfecție prin procedee fizice și chimice).

Pentru apa din rețeaua de canalizare a orașului și în special pentru apa provenită din stația proprie a întreprinderii rămîn totuși o serie de factori care pot influența procesele de prelucrare a filmelor.

Conținutul total de săruri. În general, apa din rețeaua de alimentare are un efect de limitare a gomflării emulsiei comparativ cu apa deionizată sau distilată. S-a arătat că o mare influență asupra gradului de gomflare o are pe de o parte natura chimică a anionilor și cationilor din lichid în contact cu filmul și pe de altă parte concentrația acestora. Pentru sărurile întâlnite în apa din rețeaua de alimentare s-a determinat

următoarea ordine descrescătoare privind puterea de gomflare: sulfatul de sodiu, bicarbonatul de sodiu, sulfatul de magneziu [17]. La fiecare dintre aceste săruri gomflarea se reduce odată cu creșterea concentrației. Ilustrarea efectului global produs de concentrația să-

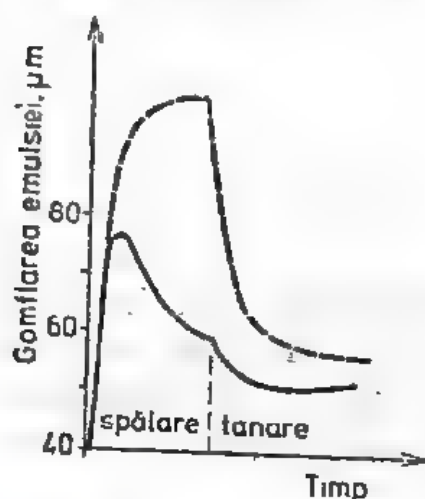


Fig. 5.16. Comportarea diferită a stratului de emulsie la spălarea filmului în apă distilată și în apă cu duritate mare —. Micșorarea grosimii stratului de emulsie (tanare) s-a obținut prin adăugarea de sulfat de magneziu.

rurilor în apa de rețea, în fig. 5.16 este reprezentată prin variația grosimii stratului de gelatină la un film în semitonuri pentru spălarea în paralel cu apă distilată și apă cu un conținut total de săruri de 216 mg/l. Conținutul total de săruri limitează gomflarea exagerată a emulsiei și previne deformarea stratului de gelatină [17, 22].

Din acest punct de vedere, pentru eliminarea neplăcerilor legate de deformarea stratului de gelatină prin gomflarea excesivă, este de dorit ca apa să aibă o concentrație mai mare în săruri. Apa de mare care conține o cantitate mare de săruri (circa 35 000 mg/l) poate fi folosită la spălarea filmelor alb-negru [23] dar este necesară și o spă-

lare finală cu apă având un conținut scăzut de săruri pentru a evita formarea depozitelor de substanțe sub forma petelor albe pe film.

Pentru a aprecia mai bine importanța practică a conținutului de săruri în prelucrarea filmelor și a realiza în același timp o comparație cu condițiile medii și extreme în care pot fi prelucrate filmele, sînt interesante concluziile la o mare anchetă, (176 laboratoare dotate cu mașini automate de prelucrare) întreprinsă tocmai în acest scop [17]. Din totalul laboratoarelor anchetate, 90% folosesc apa din rețeaua orașului. Urmări sesizabile provin din gradul diferit de duritate al apei, așa cum rezultă din tabelul 5.3.

Tabelul 5.3

Situația dificultăților ce apar la prelucrarea filmelor în funcție de duritatea apei

mg CaCO ₃ /l	Duritate	Numărul laboratoarelor anchetate				
		Nr. labo ratoare	Depozit excesiv în mașină	Pete de film	Gomflare excesivă	Adaus Mg ²⁺
peste 200	foarte dură	24	7	15	0	0
120—200	dură	44	4	26	0	0
40—120	moderată	62	4	31	10	2
sub 40	slab dură	46	1	16	16	7
TOTAL		176		88		

Dificultățile datorate depozitelor de precipitat în mașina de dezvoltare au fost semnalate în special pentru apele foarte dure și dure, iar formarea petelor albe pe film după uscare pare a fi mai supărătoare pentru apele cu un conținut mai mic de săruri — în special pentru apele cu duritate moderată. Totuși, așa cum rezultă din datele anchetei, apariția petelor nu este condiționată exclusiv de duritatea apei. În mod evident, gomflarea excesivă a emulsiei apare pentru apele mai puțin dure, sub 120 mg/l. Prevenirea acestui efect, care favorizează deformarea stratului de gelatină a filmului, se realizează cu un adaus de sulfat de magneziu (MgSO₄ · 7 H₂O).

O concentrație mărită în săruri poate fi nefavorabilă și apei folosite pentru prepararea soluțiilor de prelucrare chimică a filmelor. Astfel, sulfitul de sodiu într-o anumită concentrație precipită apa dură și formează sulfitul de calciu, măbind turbiditatea soluției. Pentru prevenirea formării depozitelor de precipitat se micșorează sau se elimină duritatea apei cu agenți secheștranti de tipul polifosfaților, sarea acidului sau acidul etilendiamintetraacetic (EDTA). Acest ultim compus este frecvent folosit în prepararea soluțiilor de prelucrare a filmelor și spre deosebire de polifosfați, reține

stoechiometric calciul și magneziul. Folosirea sechese-părțind practic efectul de formare a petelor (depozite-de prelucrare, în anumite limite micșorînd sau îndepărțind practic efectul de formare a petelor (depozitelor de sare) albe după uscarea filmului.

Ca un compromis între prevenirea gomflării excesive și evitarea formării petelor albe pe film sau măririi gradului de turbiditate în soluția de prelucrare, este acceptată o valoare a durtății apei de 40 mg/l. Din practică s-a observat că, și pentru valori ce nu depășesc 150 ml/l, durtatea apei nu produce neplăceri deosebite la prelucrarea în tase sau mașini automate. Dacă durtatea apei este ridicată și se consideră necesară micșorarea acesteia, se proiectează o instalație de deionizare care să aducă durtatea în jurul valorii de 40 mg/l. Instalația pentru micșorarea conținutului total de săruri trebuie să fie justificată printr-un calcul tehnico-economic care să aibă în vedere cantitatea, eventual debitul de apă necesar.

Dezvoltările biologice de tipul algelor și bacteriilor afectează apa de spălare, soluțiile de prelucrare, încăperile în care se formează, filtrele. Din punct de vedere bacteriologic, numărul total de germeni maxim admis în 1 ml apă este de 20 pentru rețelele de distribuție în orașe și 300 pentru sursele locale; numărul colibacililor maxim admis în 1 l apă pentru aceleași surse este 3 și respectiv 100. Din punct de vedere biologic, apa din rețea nu trebuie să conțină organisme vegetale și animale vizibile. Aceste norme corespund scopurilor de prelucrare a filmelor, dar dezvoltările biologice ce apar în timpul folosirii apei în atelierele de fotoreproducere pot provoca neplăceri.

În general, creșterea algelor este favorizată de apele limpezi și prezența luminii necesară formării clorofilei. Absența luminii produce moartea unor tîpuri de alge. Acestea îmbibesc filtrele, produc colorarea apei și emană mirosuri neplăcute iar diatomeele provoacă strivirea sau zgîrirea stratului de gelatină. Datorită fotosintezei algelor sînt posibile modificări ale pH-ului, conținutului de oxigen dizolvat, alcalinității,

durității, colorației, turbidității. Oxigenul eliberat de alge accentuează efectele provocate de gazele dizolvate.

Pentru prevenirea și înlăturarea dezvoltărilor biologice de alge se folosesc cu succes sulfatul de cupru în concentrație de 0,1 mg/l Cu^{2+} sau mai mult în funcție de tipul de algă, temperatura apei, alcalinitate și alți factori. Mirosul produs de alge poate fi reținut pe filtre de cărbune activ. Folosirea unor algicide specifice tipului de algă nu afectează spălarea filmului prelucrat. Clorul, folosit pentru distrugerea florei microbiene sau ca agent chimic de oxidare, este mai puțin indicat în cazul algelor datorită acțiunii sale limitate la anumite tipuri. În ape cu concentrație ridicată în fer apar de asemenea un tip de bacterii a căror dezvoltare este favorizată de acest mediu.

Formațiunile biologice se dezvoltă în special în cuvele de spălare cu apa neschimbată, în mediile în care dezinfecții au fost consumați de prezența sulfidului, în cuvele cu soluții de albire conținând fericiatură. La acestea din urmă, adăugarea a 0,2 g/l acid boric este considerată eficientă pentru prevenirea „infecției”. Tot pentru acest caz sînt indicații de folosire în concentrația de 0,1—0,3 g/l a unui produs comercial denumit Chinosol sau a unor substanțe de tipul triclorfenolatului de sodiu sau pentaclorfenolatului de sodiu în concentrație de 0,5 g/l. Acestea din urmă au de altfel un spectru mai larg de conservare de exemplu pentru prevenirea dezvoltărilor biologice în gelatină filmelor arhivate.

Metoda generală aplicată pentru înlăturarea formațiunilor biologice, a mirosurilor provocate de acestea și limitarea modificării unor parametri ai soluțiilor de prelucrare este golirea taselor sau cuvelor, spălarea energetică cu detergenți și după caz cu algicide, soluții puternic oxidante, sulfat de cupru etc.

* * *

În concluzie, spălarea finală poate fi asigurată cu apă distilată, gonflarea excesivă fiind prevenită prin adăugarea sulfatului de magneziu ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

în concentrația de 1 g/l (420 mg/l duritate). În cazul formării sărurilor cu ionul de calciu eliminat din emulsia filmului, adăugarea unui sechestrant în apa de spălare provine formarea petelor pe filmul uscat.

Apa folosită în mod curent în atelierele de foto-reproducere este diferită de apa ideală propusă pentru fiecare etapă de prelucrare a filmelor. Folosirea apei ideale pentru fiecare etapă de prelucrare în parte nu este economică și nu se justifică pentru toate tipurile de prelucrări. În practică se ține cont de un compromis între efectele opuse provocate de compoziția apei. Limitele practice cerute apei în prelucrarea fizico-chimică a filmelor sînt apropiate de limitele impuse apei potabile în rețeaua orașului. În tabelul 5.4 sînt trecute

Tabelul 5.4.

Nivelul de impurități pentru care nu se obțin efecte fotografice defavorabile

Impurități	Valori maxim admisibile, mg/l
Săruri solubile	250
Siliciu	20
pH	7—8,5
Duritate	40—150
Cu Fe Mn (fiecare)	0,1
ClO^-	2
Cl^- prelucrare	
— alb-negru	25
— color	100
HCO_3^-	150
SO_4^{2-}	200

limitele pentru care nu se produc efecte fotografice defavorabile. Variațiile în plus sau în minus de la aceste valori nu pot clasifica automat apele din punct de vedere al prelucrării filmelor în corespunzătoare și

necorespunzătoare dar pot constitui puncte de plecare în analizarea calității apei. În orice caz, încadrarea în limitele valorilor trecute în tabel oferă garanția unui rebut minim în prelucrarea filmelor.

Dacă este cazul, se pot adopta în cadrul aceleiași întreprinderi o normă de calitate pentru apa destinată preparării soluțiilor (în special în prelucrarea color) și alta pentru apa destinată spălării filmelor. Aceasta necesită tratarea într-un fel oarecare a unei părți din consumul de apă (distilare, schimbători de ioni). În fig. 5.17 este prezentată schema unei asemenea instalații cu schimbători de ioni [24]. Prin racordul 1 apa de robinet intră în coloana cu schimbători de ioni (Romanit CS_2 sau similare) și prin preaplinul 2 este evacuată și folosită la prepararea soluțiilor chimice foto. Capacitatea de tratare a unui volum de 1 l schimbători de ioni este de circa 100 l apă zilnic. Regenerarea schimbătorilor de ioni cu soluție de clorură de sodiu (racordul 3) 150 g NaCl/l se face odată la câteva zile.

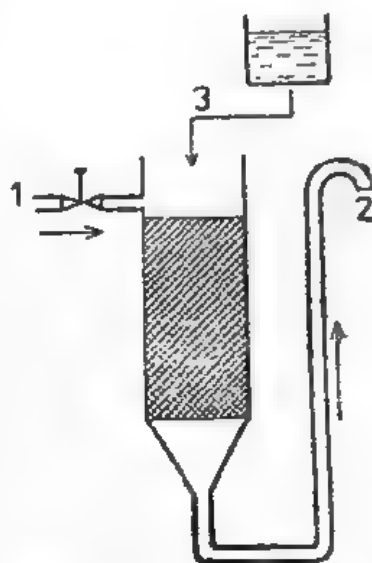


Fig. 5.17. Schema de principiu a unei instalații cu schimbători de ioni pentru deionizarea apei necesară laboratoarelor foto.

5.2.4. ALȚI FACTORI DE INFLUENȚĂ

1) *Temperatura apei de spălare.* Viteza difuziei la interfața film-apă de spălare crește odată cu mărirea temperaturii. La aceasta contribuie pe de o parte accentuarea gonflării stratului și pe de altă parte migrația mai rapidă a substanțelor prin strat. Graficul din fig. 5.18 prezintă comparativ nivelul gonflării în apa de spălare la două temperaturi 20°C și 30°C, după ce prelucrarea anterioară a filmului s-a efectuat la 20°C.

Mess [4] indică o scădere cu 30% a timpului de spălare pentru îndepărtarea tiosulfatului din emulsie

prin ridicarea temperaturii de la 5°C la 27°C (fig. 5.19). Pentru prima parte a spălării, influența temperaturii este mai evidentă decât pentru cea de a doua parte a spălării. Mărirea temperaturii este limitată, în condiții de lucru practice (tasă sau mașini automate) datorită pericolului deformării stratului de gelatină la gomfla-

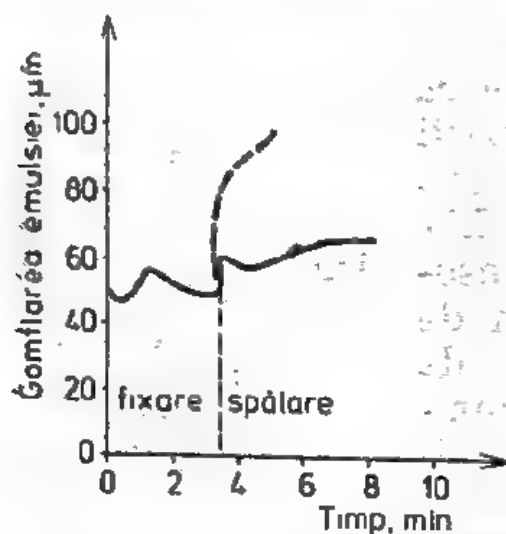


Fig. 5.18. Gomflarea emulsiei în cazul spălării la temperatura de 30°C --- și la 20°C —

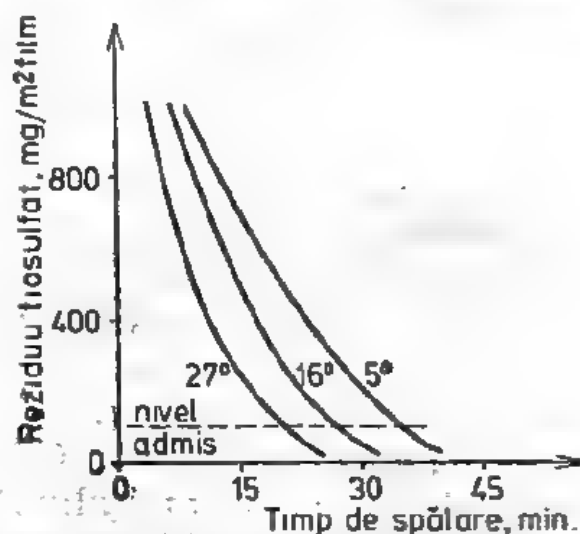


Fig. 5.19. Scăderea conținutului de tiosulfat din emulsia filmului în timpul spălării la diverse valori de temperatură ale apei.

rea excesivă. Anumite tipuri de filme impun prevenirea gomflării excesive în apa de spălare. Aceasta se realizează de obicei prin folosirea unui fixator tanant care limitează gomflarea în etapa de spălare sau prin adăugarea unor compuși corespunzători direct în apa de spălare (v. și paragraful 5.2.1).

2) *Reînnoirea la interfața film-apă de spălare.* Îndepărtarea forțată a apei de la suprafața filmului produce o creștere accentuată a gradientului de concentrație la interfața film-apă. Apa cu conținut ridicat în substanțe chimice este înlocuită în permanență de apa cu conținut scăzut de substanțe. Aceasta permite diminuarea etapei a doua a spălării în favoarea primei etape în care nivelul concentrației din emulsie este mult superior celui din apa în contact cu filmul. Efectul global este realizarea spălării complete într-un

timp mai scurt. Prin vizualizarea cu metoda umbrelor a urmelor produşilor de reacţie la spălarea unui film într-o cuvă cu apă (v. subcapitolul 2.2 paragraful 3) se observă o diferenţiere în funcţie de nivelul turbulenţei la interfaţa film-apă. Pentru un film în semitonuri menţinut static în poziţie verticală, timpul necesar dispariţiei aproape totale a urmelor depăşeşte 15 minute pe când acelaşi efect pentru filmul introdus în cuva prevăzută cu un agitator plasat în dreptul emulsiei se obţine pentru un timp de circa 8 minute. Aceste valori de timp, aşa cum s-a mai arătat, nu reprezintă perioada necesară realizării complete a prelucrării respective (în acest caz spălarea) ci momentul atingerii unui echilibru practic stabil între emulsie şi fluidul

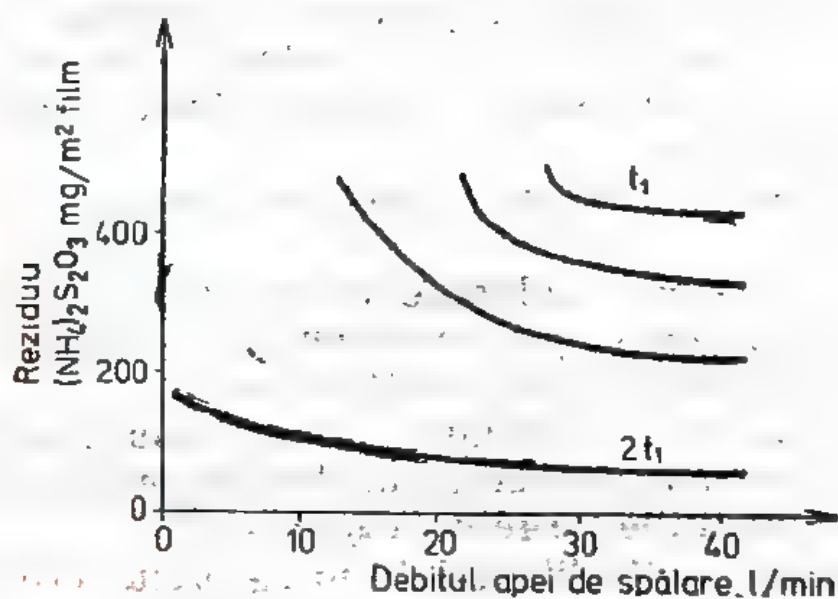


Fig. 5.20. Nivelul rezidului de tiosulfat în emulsie după spălarea pe durata t_1 sau pe durate mai mari de timp, în funcţie de reînnoirea la interfaţa film-apă (exprimată prin debitul apei în cuva de spălare).

înconjurător. În unele maşini automate prevăzute cu dispozitiv de reglare a consumului de apă în cuva de spălare există posibilitatea controlului timpului de spălare şi prin valoarea debitului de apă (fig. 5.20) [6]. Influenţa mărimii debitului de apă este importantă în prima parte a spălării (pe durata t_1) şi devine apoi

ne semnificativă (pentru durata $2 t_1$) așa cum rezultă din curbele trasate pentru variația reziduului de tiosulfat în funcție de debitul de apă.

5.3. APE REZIDUALE FOTO

5.3.1. COMPOZIȚIA APELOR REZIDUALE

În urma prelucrării fizico-chimice a filmelor, apa colectată de la atelierele de fotoreproducere conține substanțe chimice ce provin din soluțiile de prelucrare, din film și de la materialele folosite pentru prelucrări suplimentare în etapa de retuș manual.

Apele reziduale ce provin din atelierele de fotoreproducere au în general următoarele caracteristici:

- constituie soluții apoase, diluate, neexplozive și neinflamabile;

- au un conținut scăzut de substanțe tensioactive;

- prezintă o colorație foarte slabă, cu un miros abia perceptibil și pot avea un grad relativ mic de turbiditate datorită componentelor solizi;

- solvenții și rășinile naturale sau sintetice lipsesc dar pot apărea ocazional datorită materialelor folosite la operațiile de retuș manual;

- pigmentii eliberați în urma prelucrării filmelor în concentrație foarte redusă sunt preluați în apa reziduală odată cu particulele solide pe suprafața cărora se fixează;

- temperatura apei nu depășește 30°C , pentru procedeele fotografice aplicate curent în atelierele de fotoreproducere, intervalul optim de temperatură fiind $20 - 24^{\circ}\text{C}$ la prelucrarea manuală (în tasă) și $20 - 28^{\circ}\text{C}$ la prelucrarea automată a filmelor (în mașină);

- substanțele chimice folosite în soluțiile de prelucrare a filmelor au o concentrație relativ redusă în apa reziduală provenită din cantitatea totală de apă consumată pe întreprindere.

Pentru prevenirea deversării unor ape nocive se urmărește de obicei existența următorilor compuși în apele reziduale foto :

Hidrochinona, într-o concentrație de 1 mg/l, este otrăvitoare pentru pești. De aceea în râurile naturale este interzisă deversarea apelor reziduale conținând hidrochinonă, aplicarea procedurii de purificare blochimică este însă eficace ;

Tiosulfatul de amoniu poate ajunge la concentrații relativ mari de amoniu. Acesta poate fi eliminat în instalațiile de purificare. Ionul tiosulfat este un consumator important al oxigenului din apele reziduale foto ;

Fericianura de sodiu sau potasiu folosită în băile de albire și slăbire este un produs nebiodegradabil și puternic toxic datorită ionilor de cianură eliberați. Prezența fericianurii este însă evitată în urma reducerii la ferocianură — considerată netoxică — prin oxidarea argintului în timpul operației de slăbire-albire. Același efect reducător îl au și alți compuși folosiți în soluțiile de prelucrare, cum ar fi sulfitul și tiosulfatul. Totuși, s-a determinat că și fericianura este periculoasă deoarece, în prezența luminii, se descompune cu un randament de circa 1 %, punând în libertate ioni cian toxici. Depășirea limitei admise în țara noastră pentru concentrația de ioni cian în apele râurilor (0,01—0,05 mg/l) periclitează, printre altele, viața peștilor. Reținerea fericianurii și a ferocianurii se face prin metode chimice, cea mai convenabilă fiind precipitarea cu sulfat feros. Sedimentarea precipitatului într-o stație intermediară de epurare este accelerată de prezența unui coagulant ;

Compușii bicromatului folosiți în băile de albire și slăbire acide sînt foarte toxici. În contact însă cu o soluție de prelucrare foto alcalină care conține o substanță de reducere, din Cr^{6+} se formează Cr^{3+} sub formă de hidroxid (compus care nu este toxic) ;

Argintul se găsește în cantitate relativ mare în apele reziduale după prelucrarea filmelor pe toate tipurile pe bază de săruri argentice și reprezintă un factor

Important în creșterea cifrei (CBO)₅* fiind un consumator de oxigen. Argintul este reținut din apele reziduale fie prin recuperare cu procedee care rentabilizează această operație fie prin transformarea argintului în sulfură de argint într-un bazin de purificare;

Borații sînt otrăvitori pentru floră, concentrația acestora în apă poate fi coborîtă prin transformare în borat de calciu sau diluarea cu apă pînă la limita admisibilă;

Sodiul și potasiul sub formă ionică, provenind din carbonați, bromură, sulfit etc. în apele reziduale foto, nu prezintă caracter de nocivitate.

5.3.2. REDUCEREA GRADULUI DE POLUARE

Apele reziduale deversate în rețeaua orașului trebuie să corespundă unui barem de concentrații maxim admisibile. Datorită acestui fapt se impun măsuri cu caracter restrictiv pe mai multe planuri, în vederea micșorării concentrației compușilor poluanți în apa reziduală a întreprinderii și inclusiv în apa reziduală ce provine de la atelierele de fotoreproducere.

O primă măsură, aflată deja în atenția firmelor producătoare de materiale pentru fotoreproducere (inclusiv film), este orientarea cercetărilor în vederea renunțării la prelucrarea chimică în soluții concentrate

* Consumul biochimic de oxigen (CBO)₅ determină în mod indirect gradul de poluare a apei prin cantitatea de oxigen consumată de substanțele poluante existente și reprezintă cantitatea de oxigen necesară pentru descompunerea — sub influența microorganismelor — a substanțelor organice existente într-un litru de apă. Determinarea consumului biochimic de oxigen se face pentru o perioadă de incubare de 5 zile, stabilită convențional, și se notează cu (CBO)₅. Consumul biochimic de oxigen rezultă din diferența dintre concentrația oxigenului dizolvat în proba supusă analizei la începutul și la sfîrșitul perioadei de incubare. Rezultatul se exprimă în mg O₂/l, valoarea (CBO)₅ crescînd proporțional cu gradul de poluare al apei. Determinarea conținutului de oxigen se poate face colorimetric, amperometric, sau volumetric [25].

ce constituie sursa majoră de poluare. O asemenea tendință este în corelare cu creșterea costului apei potabile și raționalizarea prognosticată a consumului acesteia în deceniile imediat următoare.

Pentru tehnologiile de fotoreproducere folosite în momentul de față de întreprinderile poligrafice se pot adopta o serie de măsuri care conduc la micșorarea gradului de poluare a apelor reziduale. În funcție de mărimea întreprinderii și gradul de poluare, pot fi adoptate unul sau mai multe din procedeele indicate mai jos.

1) **Folosirea rațională a soluțiilor chimice.** Un mare număr de întreprinderi continuă să folosească prelucrarea manuală a filmelor în tase. În acest caz, asigurarea constanței activității soluțiilor din punct de vedere chimic constă în folosirea limitată a acestora până la un anumit grad de epuizare, după care se aruncă la rețeaua de canalizare. Epuizarea relativ rapidă a soluțiilor de prelucrare și în acest fel modificarea caracteristicilor filmului prelucrat impune schimbarea soluțiilor, deși concentrația substanțelor chimice în această fază nu diferă mult de concentrația inițială. Această situație este dezavantajoasă, datorită consumului ridicat de soluție pe unitatea de suprafață a filmului prelucrat pe de o parte și deversării unor cantități mari de soluții chimice nocive la rețeaua de canalizare pe de altă parte. Ambele considerente au impus găsirea unor procedee care să micșoreze cât mai mult deficiențele de poluare nerațională a apelor reziduale.

Prelucrarea automată a filmelor câștigă teren și devine un mijloc tehnico-economic important în standardizarea proceselor de fotoreproducere. Mașinile automate au impus adoptarea de sisteme ce folosesc mai rațional soluțiile de prelucrare: înlocuirea unor porțiuni de soluție epuizată cu soluție proaspătă. În final însă este necesară deversarea la canal a întregii cantități de soluție epuizată. Așadar, soluțiile conținând o cantitate mare de substanțe chimice în concentrație de același ordin de mărime cu cea inițială devin totuși neutilizabile și se transformă în surse de poluare.

Cea mai rațională cale pentru actualele tehnologii de prelucrare a filmelor este corectarea variației concentrației substanțelor la valorile inițiale. Aceasta presupune completarea deficitului de substanță consumată și eliminarea produșilor de reacție ce modifică activitatea soluției de prelucrare. Așadar, prin reutilizarea soluției în acest sistem se presupune: colectarea acesteia din cuvă, corecția concentrației componentilor la valorile inițiale, refolosirea soluției astfel corectată. Aplicarea acestui sistem de reutilizare a soluțiilor prin corectarea compoziției chimice are în anumite situații, avantaje economice și reprezintă cel mai rațional mod de folosire a soluțiilor chimice și de menținere a apelor reziduale la o cotă minimă de poluare. Aceste considerente justifică interesul acordat în ultimul timp reutilizării soluțiilor de prelucrare prin corecția chimică.

Reutilizarea revelatorilor este dificilă deoarece pe de o parte concentrația substanțelor ce se consumă nu poate fi determinată în condiții avantajoase la o finete care să asigure prin corecție un efect fotografic identic cu al soluției inițiale și pe de altă parte sînt dificil de înlăturat produșii de reacție formați în urma reacției de dezvoltare (de exemplu ioni de halogenură). Aceasta face ca, cel puțin în prezent, singura cale practică pentru utilizarea rațională a revelatorilor să rămîină tot regenerarea.

Reutilizarea fixatorilor este mai ușor de realizat și constă în principal în separarea argintului din complexii cu tiosulfatul prin una din metodele descrise în paragraful 4.3.1.6 și reducerea concentrației componentilor fixatorului la valoarea inițială. De altfel, sisteme relativ simple de reținere a argintului însoțesc deja aparatele automate de prelucrare, dar, scopul principal rămîne recuperarea argintului, restul fixatorului fiind deversat în rețeaua de canalizare.

Reutilizarea soluțiilor de albire pe bază de fericiatură este posibilă prin inițierea unei reacții de reoxidare a ionilor feroși din soluția epuizată la ioni ferici în concentrația inițială. Unul dintre oxidanții folosiți în acest scop este persulfatul. Din cauza formării sulfa-

tului într-o concentrație prea mare în timpul reacției de oxidare a ionilor de fer și reducerii persulfatului, se recomandă și înlocuirea cu soluție proaspătă a 10% din baia pregătită pentru refolosire. De asemenea este recomandată reoxidarea cu ozon, O_3 , a ferului bivalent din baia epuizată dar metoda este mai costisitoare. Alte metode de recuperare a fericianurii sînt: pe cale electrolitică, cu schimbători de ioni, cu bromit de sodiu ($NaBrO_2$).

Reutilizarea apei de spălare prin metode chimice și electrochimice este interesantă în special pentru regiunile unde se manifestă o lipsă acută de apă. Din punct de vedere al poluării, apa de spălare a filmelor prezintă o concentrație în substanțe chimice sub limita maxim admisibilă pentru apele reziduale colectate prin canalizare.

2) Neutralizarea apelor reziduale. Neutralizarea apelor reziduale cu pH alcalin din atelierele foto prin amestecarea lor cu apele reziduale care au pH acid provenind de la celelalte secții ale întreprinderii constituie un procedeu de scădere a concentrației substanțelor poluante. Acest procedeu are în vedere evitarea trecerii în rețeaua de canalizare, într-un interval scurt de timp, a unor cantități mari de substanțe chimice poluante provenite din evacuarea soluțiilor de prelucrare epuizate.

Deversarea soluțiilor din tancurile mașinilor automate poate fi: parțială la regenerarea inițiată odată cu trecerea filmului prin secțiunile de prelucrare (a) și totală la golirea soluțiilor epuizate (b).

a) În primul caz, un calcul pentru condițiile cele mai dezavantajoase indică o poluare, exprimată în unități $(CBO)_5$, admisă pentru apele reziduale. În tabelul 5.5. au fost trecute tipul soluției de prelucrare și consumul biochimic de oxigen (gradul de poluare), exprimat în $(CBO)_5$. Efectul de diluare la un automat de prelucrare a filmelor poate fi stabilit în felul următor: Se consideră o producție zilnică de $12 m^2$ film prelucrat în revelator G9c, cu o rată a regenerării de $600 ml/m^2$, fixator G388c diluție 1 : 4 + 15 ml Aditan cu

Tabelul 5.5

Poluarea provocată de diverse soluții chimice de prelucrare a filmului exprimată prin consumul biologic de oxigen, $(CBO)_5$

Tipul soluției de prelucrare	$(CBO)_5$, mg O_2 /l
Revelator G 2p	2.000
G 2c	4.000
G 3p	11.000
G 5p	14.000
G 5c	13.500
G 7c	10.000
G 8p	37.000
G 8c	35.000
G 9c	55.500
Fixator 1 : 4 G 388c	19.000
1 : 4 G 388c	
+15 ml Aditan	22.500

o rată a regenerării de 500 ml/m² și un debit al apei de spălare de 700 l/oră. Se determină consumul soluțiilor de prelucrare :

$$15 \text{ m}^2 \cdot 600 \text{ ml/m}^2 = 9 \text{ l revelator}$$

$$15 \text{ m}^2 \cdot 500 \text{ ml/m}^2 = 7,5 \text{ l fixator}$$

$$8 \text{ ore} \cdot 700 \text{ l/oră} = 5 600 \text{ l apă}$$

se află totalul gradului de poluare în cifra $(CBO)_5$:

$$9 \cdot 55 500 = 499 500$$

$$7,5 \cdot 22 500 = 168 750$$

$$668 250$$

care raportat la consumul zilnic de 5 600 l apă corespunde la o cifră medie $(CBO)_5$ de 119 mg O_2 /l apă reziduală.

Această cifră, valabilă pentru sursa cea mai poluantă a atelierului de fotoreproducere, va fi mult micșorată de cantitățile de apă nepoluantă consumată în atelier și întreprindere. Dacă se consideră întregul consum de apă al întreprinderii, pentru volumul mediu de soluții de prelucrare, concentrația în substanțe chimice este de cca 0,05‰.

b) În al doilea caz, evacuarea totală a soluțiilor, pentru schimbarea acestora în tancurile mașinii automate sau în tasele pentru prelucrarea manuală, pe parcursul unui interval redus de timp, cifra (CBO)₆ are valori cu mult peste media zilnică. În special pentru preîntâmpinarea acestor situații se recomandă varianta diluării prin adunarea apelor reziduale provenind de la atelierele de fotoreproducere sau din toate secțiile întreprinderii, într-un colector central și deversarea cu un debit constant, la canal. În plus, acest sistem are avantajul corectării pH-ului la valori admisibile, revalorizării alcalini fiind neutralizați de soluțiile acide de fixatori.

Utilitatea adoptării unui colector central este stabilită numai în urma analizelor periodice și este corelată cu existența stației proprii pe întreprindere sau localitate și capacitatea de epurare a acesteia.

3) Purificarea apelor reziduale. Reprezintă alt procedeu care, aplicat în momentul de față, constituie o contribuție directă la micșorarea poluării. Indiferent de existența sau lipsa unei stații centrale de epurare a apelor industriale se impune rezolvarea pe plan local a diminuării poluării sub limitele maxime admisibile în special dacă deversarea afectează apele de suprafață. Pentru purificarea apelor reziduale foto este suficientă eliminarea compușilor toxici (a), sau ridicarea conținutului de oxigen și neutralizarea pH-ului (b).

a) Eliminarea substanțelor toxice se face în special pentru ionii de cian proveniți de la ferrocianura și ferrocianura de potasiu prin procedeul indicat mai sus, pentru ionii hexavalenți de crom proveniți de la bicromatul

de potasiu a căror reducere la ioni de Cr trivalenți netoxici se face prin procedeul indicat mai sus, pentru ioni de argint din combinațiile complexe cu tiosulfatul prin unul din procedeele de recuperare a argintului. Celelalte substanțe nedegradabile (ioni de brom, ioni de metale grele, EDTA, solvenți organici, nitrați) au concentrația în apele reziduale foto suficient de mică pentru a nu fi necesară epurarea.

b) Pentru ridicarea conținutului în oxigen și neutralizarea pH-ului se aplică metode de epurare biologică și chimică.

Metoda biologică constă în îmbogățirea apei cu oxigen și dezvoltarea pe această cale a culturilor bacteriene în vederea distrugerii substanțelor biodegradabile. Oxigenul conținut în apele reziduale contribuie la descompunerea substanțelor reducătoare, micșorând concentrația acestora. Ridicarea conținutului în oxigen și implicit coborîrea cifrei (CBO)₅ constituie un barem al epurării apelor reziduale. Dintre substanțele folosite la prelucrarea filmelor următoarele sînt consumatoare de oxigen și în același timp biodegradabile: hidrochinona, sulfitul, acetatii, alcoolul benzilic, tiosulfatii, revelatorii, glicolii, formaldehida, hidroxilamina, fosfații, azotații.

Oxidarea prin metoda biologică se poate realiza la o instalație relativ simplă, cu placă separatoare. Într-un bazin cu capacitatea convenabil aleasă, eventual într-un butoi, se colectează apele reziduale foto. Pe la partea inferioară (fig. 5.21), se introduce periodic aer sub presiune. Are loc îmbogățirea apei în oxigen. După o perioadă de timp de circa o săptămînă, formarea microorganismelor accelerează procesul de degradare a impurităților și depunerea acestora sub forma unui nămol. În continuare se stabilește un echilibru între apa evacuată din rezervor și menținerea ritmului de dezvoltare a microorganismelor formate inițial. Este

necesar ca instalația să fie folosită rațional, adică cu un debit constant pe parcursul celor 24 ore ale zilei. Deversarea în instalație a unor cantități prea mari de chimicale provoacă distrugerea exagerată a microorganismelor periclitând echilibrul deja stabilit.

În cazul apelor reziduale cu poluare medie $(CBO)_5 = 200 - 600 \text{ mg O}_2/\text{l}$ într-un rezervor de 1 000 l se pot purifica circa 600 l pe zi. În felul acesta

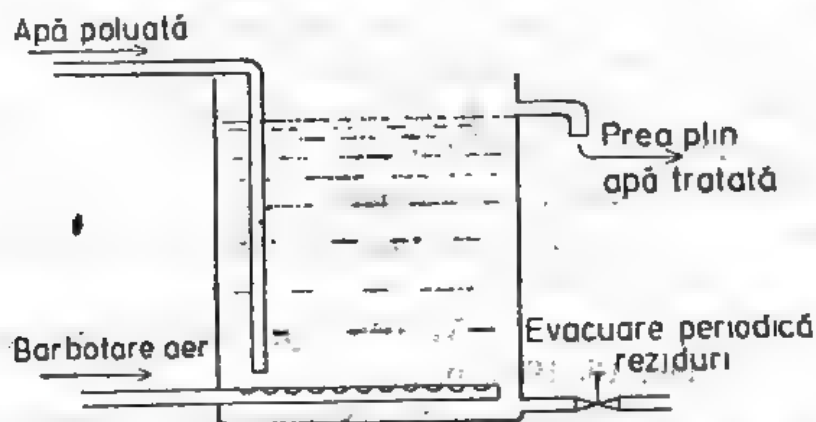


Fig. 5.21. Schema unei instalații simple de epurare a apelor reziduale foto-prin metoda biologică.

necesarul de oxigen chimic se poate reduce cu cca. 90 — 95%. Conținutul în oxigen, măsurat periodic în apa reziduală purificată, este cuprins între 2-4 mg O_2/l .

După purificarea biologică apa reziduală poate fi trecută printr-un alt rezervor de purificare chimică cu hipoclorit de sodiu pentru distrugerea microorganismelor sau poate fi eliminată direct la canal.

Metoda chimică, prin tratarea cu compuși puternic oxidanți urmărește oxidarea substanțelor poluante și transformarea acestora în compuși inactivi biologic.

Ca agent oxidant, în acest caz este folosit de obicei hipocloritul de sodiu. Pentru a satisface un necesar de 100 mg oxigen sînt necesare 3,7 ml dintr-o soluție cu 120 g clor activ. Această metodă nu este superioară celei biologice, oxidarea chimică nefiind eficace întotdeauna (spre exemplu pentru acetați).

BIBLIOGRAFIE

1. Harder, A. (ed.) *The Ilford Manual of Photography*. Ilford Limited, London, 1958, p. 450.
2. Green, A., Rumens, M. G. *The Journal of Photographic Science*, 19, 5, 1971, p. 149.
3. Cox, R. J. (ed.) *Photographic processing*. Academic Press, London, New York, 1971.
4. Mees, K. C. E., James, T. H. *The Theory of the Photographic Process*. The Macmillan Company, New York, 1966.
5. Nicolae, M. *Fizico-chimia proceselor fotografice*. Ed. Academiei R.P.R., București, 1964.
6. Aelterman, M., Vanreusel, G. *The Journal of Photographic Science*, 21, 2, 1973, p. 71.
7. Agfa Gevaert, *Colecția Reprorama*.
8. Levenson, G. I. P. *The Journal of Photographic Science*, 15, 5 1967, p. 215.
9. Matley, D. A., Henn, R. W. *Photographic Science and Engineering*, 10, 1966, p. 202.
10. Chester, I. Pope *Photographic Science and Engineering* 13, 1968, p. 278.
11. Green, A., Levenson, G.I.P. *The Journal of Photographic Science*, 19, 6, 1971, p. 199.
12. Green, A. *Photographic Science and Engineering*, 19, 2, 1975, p. 124.
13. Green, A., Levenson, G. I. P. *The Journal of Photographic Science*, 18, 1, 1970, p. 1.
14. Hickmann, K. C. D., Spencer, D. A. *Photographic Journal*, 64, 1924, p. 549, 543, [13].
15. Levenson, G. I. P., Sharpe, C. J. *The Journal of Photographic Science*, 4, 1956, p. 89.
16. Green, A., Levenson, G. I. P. *The Journal of Photographic Science*, 22, 4, 1974, p. 194.
17. West, L. E. *Photographic Science and Engineering*, 9, 6, 1965, p. 398.
18. Crabtree, J. I., Eaton, G. T., Muehler, L. E. *The Journal Society of Motion Picture and Engineering*, 41, 1943, p. 9, citat in [11].
19. Alautt, D. P. *The Journal Society of Motion Picture and Engineering*, 41, 1943, p. 300, citat in [11].

20. Grainger, F., Mathewson, H. D. The Journal of Photographic Science, 13, 1965, p. 269.
21. Brumpton, E. R., Hirsch, H. The Journal of Photographic Science, 13, 1965, p. 301.
22. West, L. E. Photographic Science and Engineering, 3, 1959, p. 283.
23. Crabtree, J. I., Eaton, G. T. J. Soc. Mot. Pict. Telev. Engrs., 40, 1943, p. 380, citat în [6].
24. Poligrafia, 1, 1967, p. 41.
25. Ionescu, T. ș.a. *Analiza apelor*, Editura tehnică, București, 1968.

6.

Operații auxiliare

Filmul obținut la fotoreproducerea unei imagini prin expunere, dezvoltare, fixare, spălare, se analizează din punct de vedere al redării tonalităților. În funcție de aceasta, filmul este considerat corespunzător sau necorespunzător. În acest ultim caz, pentru abateri nu prea mari de la valorile de densitate dorite, filmul poate fi îmbunătățit prin efectuarea unor operații auxiliare. Pentru micșorarea densității imaginii reproduse, filmul este prelucrat într-o soluție de slăbire (6.1) iar pentru mărirea densităților imaginii reproduse, într-o soluție de întărire (6.2).

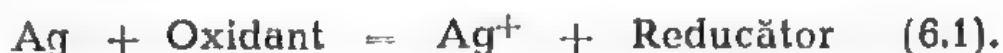
6.1. SLĂBIREA

Slăbirea este o operație auxiliară a procesului de prelucrare fizico-chimică a filmelor fototehnice, aplicată imaginilor în semitonuri, liniare și cu raster, în scopul :

- reducerii densității imaginilor în semitonuri ;
- micșorării grosimii elementelor liniare și reducerii densității de voal la imaginile liniare ;
- reducerii mărimii punctelor de raster.

Slăbirea filmelor se realizează prin dizolvarea parțială a argintului imaginii cu ajutorul unei soluții de slăbire. Aceasta conține un agent oxidant care cap-

tează un electron de la atomul de argint, transformându-l în ion pozitiv :



Cu alte cuvinte, argintul dezvoltat formează cu agentul oxidant o sare de argint care va fi îndepărtată din stratul fotografic prin dizolvare fie în apă, fie într-un agent solvatant, care se adaugă în acest caz soluției de slăbire. Slăbirea poate fi obținută prin imersarea filmului într-o singură baie sau în două băi, situație în care oxidantul și solventul sînt separați.

6.1.1. TIPURI DE SLĂBIRE

În funcție de modul de slăbire diferențiată a tonalităților imaginii fotografice, se deosebesc trei tipuri de slăbire :

a. *Slăbirea superficială* se caracterizează prin aceea că toate densitățile imaginii se micșorează cu aceeași mărime. În simularea slăbirii unei imagini prezentată în fig. 6.1, a stînga, se poate observa că grosimea stratului de argint dizolvat este aceeași în tonurile luminoase (D_{min}) și în tonurile întunecate (D_{max}). Slăbirea superficială se poate reprezenta senzitometric printr-o deplasare paralelă a curbei caracteristice, datorită faptului că toate densitățile se micșorează cu aceeași mărime, contrastul rămînînd nemodificat (fig. 6.1 a dreapta).

Slăbirea superficială se poate obține folosind următorii slăbitori superficiali [1] :

- fericianură de potasiu în prezența tiosulfatului sau tiocianatului de amoniu ;
- bicromat de potasiu cu acid sulfuric ;
- sulfat ceric cu acid sulfuric sau azotic ;
- cianură de potasiu cu iod și iodură de potasiu.

b. *Slăbirea proporțională* reduce proporțional toate densitățile imaginii, deci se acționează mai mult asupra densităților mari decît asupra celor mici

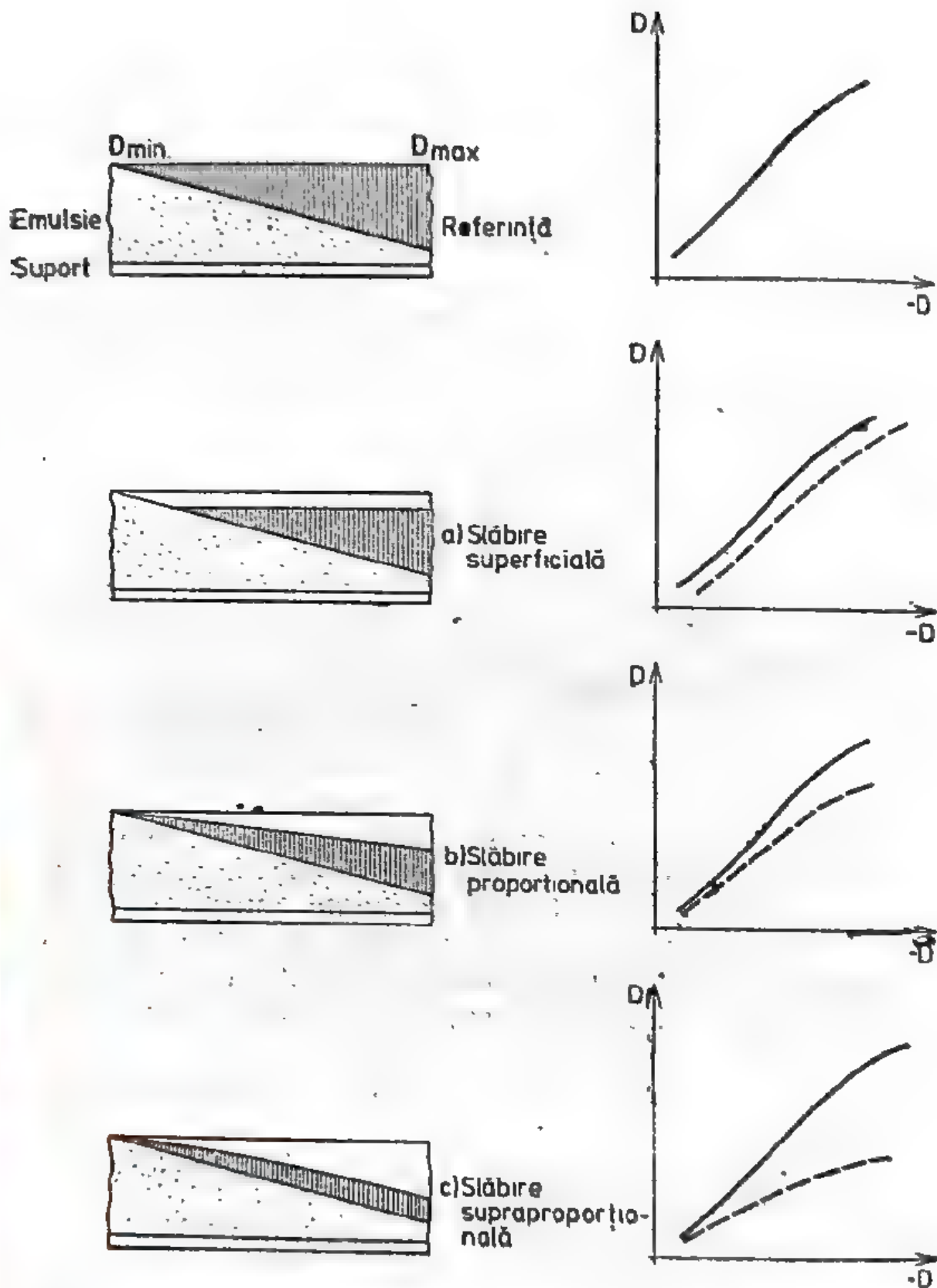


Fig. 6.1. Reprezentarea schematică intuitivă a tipurilor de slăbire. În stînga figurii — micșorarea diferențiată a zonei hașurate corespunzătoare tonalităților de pe film (depozitul de argint în adîncimea stratului, D_{min} la D_{max}); în dreapta figurii — modificarea corespunzătoare a curbei caracteristice reprezentată cu linie discontinuă.

(fig. 6.1, b stînga). Făcînd raportul densităților înainte și după slăbire, constatăm că acesta este același în tonurile luminoase și întunecate ale imaginii. În consecință, slăbirea proporțională duce la mîșorarea contrastului (fig. 6.1, b dreapta).

Pentru a mîșora proporțional densitățile imaginii se pot folosi următorii slăbitori proporționali:

— permanganat de potasiu cu sau fără acid sulfuric;

— alaun feriamoniacal cu acid sulfuric.

c. *Slăbirea supraproporțională* reduce puternic densitatea în tonalitățile întunecate ale imaginii față de cele luminoase (fig. 6.1, c stînga). Din studierea curbelor caracteristice prezentate în fig. 6.1, c dreapta rezultă că prin slăbirea supraproporțională se produce o reducere puternică a contrastului imaginii, însoțită de aplatizarea tonurilor înalte.

Reducerea puternică a densităților mari se poate realiza folosind următorii slăbitori supraproporționali:

— persulfat de amoniu sau potasiu, cu sau fără acid sulfuric;

— albire cu fericianură de potasiu și bromură de potasiu și redevelopare parțială.

De fapt, în practică, delimitarea diverselor rețete de slăbitori nu este strictă, astfel încît încadrarea în una din cele trei categorii depinde de o serie de factori de influență ce sînt prezentați mai jos.

6.1.2. FACTORI DE INFLUENȚĂ AI SLĂBIRII

Slăbirea în general și modul de slăbire în special este determinată de o serie de factori dintre care cei mai importanți sînt: rolul catalizator al ionilor de argint, capacitatea fotografică a stratului, tipul procesului de cinetică al operației de slăbire, mărimea particulelor de argint (granulația).

1) **Rolul catalizator al ionilor de argint.** Ionii de argint rezultați în urma reacției oxidant-argint metalic au o acțiune autocatalitică care accelerează procesul

de slăbire. Deci cu cât cantitatea de argint dezvoltat va fi mai mare, cu atât oxidarea ve decurge mai rapid. Spre exemplu, în densitățile înalte ale imaginii va avea loc o oxidare mai puternică decât în cele joase, rezultând o slăbire mai apropiată de cea supraproportională.

Concentrația ionilor de argint este limitată și de constanta de disociere a sărurilor de argint formate. Din tabelul 6.1 [2] rezultă că pentru complexii cu

Tabelul 6.1

Variația tipului de slăbire în funcție de constanta de disociere a solventului

Nr.	Oxidant	Solvent	Ionul complex al sării formate	Constanta de disociere	Tipul slăbirii
1	fericianură de potasiu	cianură de sodiu	$\{Ag(CN)_2\}^-$	$8 \cdot 10^{-22}$	superficială
2	"	tiosulfat de sodiu	$[Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	superficială proporțională
3	"	tiocianat de amoniu	$[Ag(CNS)_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	superficială proporțională
4	persulfat de amoniu	acid sulfuric	Ag_2SO_4	0,59	supraproportională

constantă de disociere mică, deci concentrația redusă de ioni de argint, slăbirea se apropie de tipul superficial. La o constantă de disociere mare, concentrație mare de ioni argint, slăbirea se apropie de tipul supraproportional. Rezultă de asemenea importanța solventului în stabilirea tipului de slăbire (nr. crt. 1, 2, 3).

Tot prin acțiunea autocatalitică a ionilor de argint se explică și slăbirea de tip proporțional în cazul prelucrării filmului în două băi (Ag^+ se acumulează în strat acționând autocatalitic, mai mult în zonele cu mult argint metalic, adică în tonurile întunecate ale imaginii) și slăbirea mai apropiată de tip superficial în cazul

prelucrării în baie unică când Ag^+ este cuplat imediat de solvent (de exemplu de tiosulfatul de sodiu).

2) **Capacitatea fotografică a stratului.** Oxidanții imaginii fotografice sînt bine acceptați de către emulsia filmului. În tabelul 6.2 este redat coeficientul de

Tabelul 6.2

Variația capacității fotografice a stratului C_s în funcție de pH-ul soluției și de concentrația fericianurii de potasiu

Concentrația fericianurii de potasiu, g/l	pH	Metoda de determinare a concentrației în gelatină	C_s
10	3,3	Titrare volumetrică	20
10	5,7	" "	15
100	7	" "	7

distribuție C_s reprezentînd raportul între concentrația fericianurii în strat și în soluție după o durată de timp suficient de îndelungată pentru atingerea unui echilibru al transportului de substanță la interfața gel-soluție [2].

Din tabel se observă că raportul C_s scade cu creșterea pH-ului și cu creșterea concentrației de fericianură în soluție.

Legarea oxidanților de gelatină influențează direct dinamica cineticii difuziei acestora în stratul filmului, adică, prezența la un moment dat a unei anumite concentrații de oxidant capabile de a reacționa cu argintul.

3) **Cinetica operației de spălare.** Ca și în cazul celorlalte procese chimice ce au loc în stratul fotografic, oxidarea are loc în principal printr-un proces chimic — reacția chimică și un proces fizic — difuzia reactanților și produșilor de reacție. După cum cantitatea de oxidant este insuficientă sau suficientă pentru a permite desfășurarea reacției chimice, oxidarea este caracterizată de o cinetică chimică și respectiv cinetică de difuzie. În primul caz procesul lent este reacția

chimică propriu-zisă, iar în al doilea caz procesul lent este difuzia. În tabelul 6.3 este exemplificată această situație în funcție de capacitatea stratului fotografic C_s , în oxidant (v. și paragraful 6.2).

Tabelul 6.3

Cinetica operației de slăbire în funcție de concentrația argintului și oxidantului din strat

Caracteristica imaginii pe film	Concentrația de fericiantură în strat C_s	Tipul de cinetică
Densitate optică mare	mică	apropiată de chimică
Densitate optică mică	mică	mixtă
Densitate optică mică	mare	apropiată de difuzie

Interpretarea datelor din tabelul 6.3 este importantă pentru stabilirea tipului de slăbire în cazul imaginilor :

— Pentru aceeași valoare de densitate optică pe film, cantitatea de argint oxidată Ag^+ , este direct proporțională cu concentrația de oxidant în strat.

— Considerînd întreaga gamă a valorilor de densitate optică a unei imagini, în cazul cineticii chimice (difuzie rapidă, concentrație mare de oxidant în strat) slăbirea este de tip supraproportional, adică o cantitate mare de argint oxidată în umbrele față de luminile imaginii, iar în cazul cineticii de difuzie (difuzie lentă, concentrație mică de oxidant în strat) slăbirea este de tip superficial, adică aceeași cantitate de argint oxidată în luminile și umbrele imaginii.

— Straturile subțiri de emulsie asigură rapid o concentrație ridicată de oxidant, astfel că cinetica de slăbire este mai apropiată de tipul supraproportional, spre deosebire de straturile mai groase unde slăbirea este mai degrabă de tip superficial.

— Agitarea soluției și micșorarea rezistenței la difuzie la interfața soluție-film are influență în special în cazul straturilor subțiri de emulsie, așa cum rezultă

și din tabelul 6.4 [2]. Prin agitare se asigură o creștere a concentrației de oxidant în strat, astfel că, spre exemplu în cazul unei cinetici inițiale de difuzie are loc modificarea spre o cinetică de tip mixt, adică spre o slăbire de tip proporțional.

Tabelul 6.4

Influența grosimii stratului asupra slăbirii la agitare a soluției

Grosimea stratului de gelatină, μm	Accelerarea procesului de slăbire timp fără agitare
	timp cu distrugerea stratului limită
3—5	3,0
35	2,0
55	1,5
120	1,2

4) **Mărimea particulelor de argint.** Această caracteristică a emulsiei influențează de asemenea tipul slăbirii. Creșterea numărului acestora pentru aceeași cantitate de argint înseamnă mărirea suprafeței de contact cu oxidantul și astfel oxidarea unei cantități mai mari de argint în umbrele decât luminile imaginii (slăbire de tip supraproporțional).

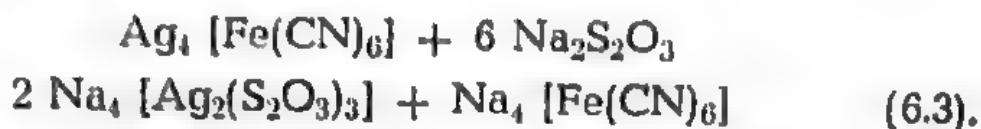
6.1.3. MECANISMUL REACȚIEI DE SLĂBIRE

În continuare este descris modul de acțiune al unor slăbitori tipici pentru cele trei tipuri de slăbire: superficial (a), proporțional (b) și supraproporțional (c).

a. *Slăbirea cu fericianură de potasiu.* Fer.c.anura de potasiu este un agent de oxidare mult utilizat în soluțiile de slăbire. Reacția de oxidare a argntului metalic este următoarea :



Produsul de solubilitate în apă al fericianurii de argint formate este foarte mic, dar ea se dizolvă ușor în soluții de tiosulfat de sodiu, tiocianat de amoniu, sau halogenuri alcaline. Spre exemplu, prin reacția fericianurii de argint cu tiosulfatul de sodiu rezultă două săruri complexe, solubile în apă :

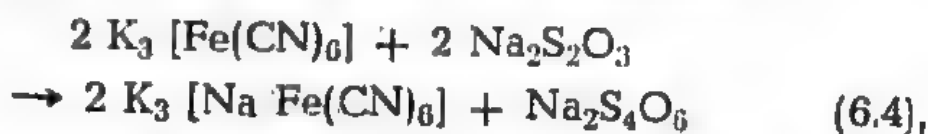


Cele două etape ale slăbirii : oxidarea imaginii argentice și dizolvarea sării de argint formate, pot avea loc într-una sau două băi de slăbire.

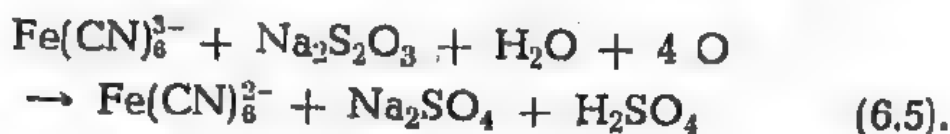
În cazul folosirii unei singure băi, capacitatea de slăbire a soluției variază continuu datorită :

— influenței catalitice a ionilor de argint care se acumulează în soluție ;

— scăderii concentrației oxidantului datorită reacțiilor chimice care au loc între oxidant și solvent. De exemplu, în cazul folosirii ca solvent a tiosulfatului, reacțiile care se produc sînt următoarele :



și :



Reacția (6.7) este catalizată de ionii de argint prezenți în concentrație mare în emulsia filmului ce se slăbește. Formarea acidului sulfuric este dezavantajoasă datorită faptului că scăderea puternică a pH-ului soluției difuzate în strat (de la aproximativ 7 cît este valoarea pH-ului soluției proaspete) poate produce reticularea gelatinei. Încetinirea reacției fericianură-tiosulfat se poate obține prin folosirea carbonatului de sodiu (5—20 g/l) sau amoniacului 28 % (20—40 ml/l) [3].

Variația continuă a capacității de slăbire în cazul băilor unice este prezentată în fig. 6.2 [2]. Se constată că la începutul folosirii soluției, diferența de densitate

optică obținută prin slăbire crește treptat ca urmare a măririi concentrației ionilor de argint în baie, ajungând la un maxim. Urmează o scădere bruscă până aproape de 0 datorită micșorării concentrației oxidantului.

În cazul folosirii procedurii cu două băi separate (oxidarea și respectiv dizolvarea sării formate au loc în două băi separate) capacitatea de slăbire este ceva mai stabilă, datorită faptului că nu mai sînt posibile reacții chimice între oxidant și solvent.

În situația prelucrării unor cantități mai mari de film trebuie ținut cont de modificarea concentrației oxidantului ca urmare a adsorbției sale în emulsia filmelor și deci transportului în afara băii. Din tabelul 6.5 [2] rezultă că, în funcție și de valoarea pH-ului, o cantitate importantă de fericianură este preluată de emulsia filmului.

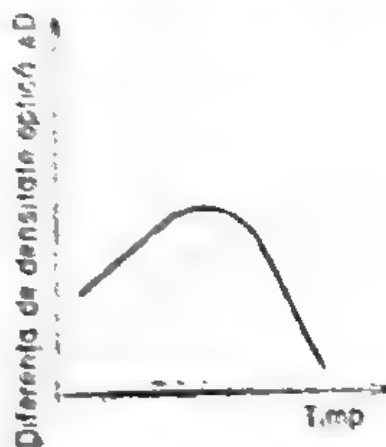


Fig. 6.2. Variația capacității de slăbire a băii unice fericianură-tiosulfat.

Tipul slăbirii cu fericianură de potasiu depinde de :

- natura solventului folosit (v. paragr. 6.1.2) ;
- procedeul folosit și anume : la slăbirea în două băi, în absența solventului concentrația ionilor de argint în strat este mai mare, tipul slăbirii este mai apro-

Tabelul 6.5

Influența pH-ului asupra cantității de fericianură adsorbită de gelatină

Concentrația fericianurii de potasiu în soluție, g/l	Timpu de contact al filmului cu soluția, min.	pH-ul soluției	Cantitatea de fericianură adsorbită de 1 g gelatină, g
10	6	3,3	1,2
10	6	5,7	0,8
10	6	8,9	1
100	6	7	3,2

piat de cel proporțional; la slăbirea în baie unică prezența solventului (tiosulfat în cazul de față) micșorează concentrația ionilor de argint, rezultând o slăbire superficială;

— grosimea emulsiei și anume, cu cât stratul de gelatină este mai subțire cu atât tipul slăbirii este mai apropiat de cel proporțional; în cazul stratelor groase slăbirea se apropie de cea superficială (vezi paragraful 6.1.2.);

— agitarea soluției de slăbire va avea ca rezultat o slăbire superficială (v. și paragraful 6.1.2.).

În urma slăbirii cu fericianură de potasiu, filmul se colorează în galben. Îndepărtarea acestei colorații nedorite se poate face: printr-o spălare prelungită cu apă; prin adăugarea de tiouree în soluția de slăbire; prin ștergerea filmului deja slăbit cu o soluție de cianură de potasiu.

Capacitatea de slăbire a fericianurii de potasiu este influențată puțin de temperatură. Astfel, chiar în condițiile unei variații a acesteia cu $\pm 2^{\circ}\text{C}$, rezultatele nu se modifică sesizabil.

O altă variantă de folosire a fericianurii de potasiu în operația de slăbire este procedeul prin albire [4]. Acest procedeu constă în oxidarea totală a agentului (reacția 6.3) imaginii de către fericianură în prezența unei halogenuri alcaline, în mediu neutru sau bazic (amoniac), cu formarea unei sări insolubile de argint:



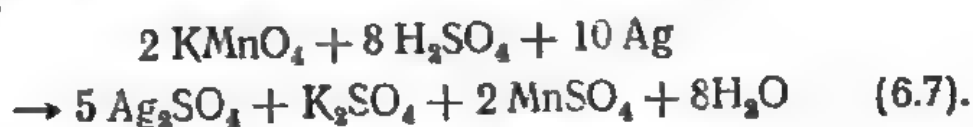
Argintul din această combinație este redus la argintul metalic al imaginii vizibile într-un revelator corespunzător efectului urmărit (slăbire superficială, proporțională, supraproporțională).

Reacția de dezvoltare este întreruptă în momentul în care pe film s-au obținut densitățile dorite, prin introducerea acestuia în fixator.

Această metodă, mai puțin extinsă în practică datorită volumului mare de muncă, prezintă totuși avantajul obținerii unor rezultate mai constante deoarece

gradul de slăbire depinde de dezvoltare — un proces controlabil.

b. *Slăbirea cu permanganat de potasiu.* Oxidarea argintului metalic prin acțiunea slăbitorului proporțional cu permanganat de potasiu este redat de următoarea reacție :



Slăbirea cu permanganat de potasiu se realizează numai într-o baie datorită faptului că sărurile rezultate din reacție sînt solubile în apă.

În urma slăbirii unei imagini fotografice într-o baie cu permanganat de potasiu pe film rămîn niște pete brune care pot fi înlăturate prin tratarea acestuia cu o soluție de acid oxalic 100 g/l [3].

c. *Slăbirea cu persulfat de amoniu.* Oxidarea argintului cu slăbitor conținînd persulfat de amoniu, este următoarea :



Reacția se accelerează odată cu formarea ionilor de argint, astfel că în densitățile înalte ale imaginii oxidarea va decurge mai rapid decît în restul imaginii, slăbirea fiind de tip supraproporțional. Produsul de oxidare (sulfat de argint) fiind solubil în apă, slăbirea poate avea loc numai prin procedeul cu baie unică.

Capacitatea de slăbire crește la începutul folosirii soluției datorită acumulării ionilor de argint în strat, trece printr-un maxim și apoi scade ca urmare a descompunerii persulfatului de amoniu în mediu acid :



Deși slăbirea cu persulfat de amoniu în general este supraproporțională, totuși tipul acesteia este influențat de prezența în baie a unor impurități (datorate calității persulfatului, apei, peliculei sau vasului folosit) care fac procesul greu controlabil. Acțiunea de slăbire supraproporțională este diminuată de ionii de haloge-

nură, cian, tiocian, tiosulfat și de alcalii. Același efect are loc cu creșterea grosimii stratului de emulsie. De remarcat accelerarea reacției de oxidare — de slăbire — în prezența urmelor de fer.

Persulfatul de amoniu își pierde calitatea de oxidant în prezența unui reducător. Astfel, în practică, pentru oprirea reacției de slăbire se folosește o soluție de sulfat de sodiu (100 g/l) [3].

6.1.4. SLĂBIREA FILMELOR CU RASTER

Spre deosebire de filmele în semitonuri, filmele cu raster prezintă particularități deosebite la operația de slăbire. Aceasta se datorează în principal densității optice mari și constante a punctului de raster precum și raportului variabil dintre suprafața și circumferința punctului de raster.

Slăbirea densității filmelor cu raster înseamnă de fapt micșorarea suprafeței punctelor. Gradul de slăbire al filmelor cu raster, exprimat de obicei procentual, poate fi determinat prin relații cantitative, pentru două situații [5]:

1) Punctul de raster este mai mic decât punctul critic (adică punctul cu acoperire de aproximativ 50—60%) pentru rasterul pătrat, fig. 6.3, stînga. Mărirea procentuală a punctului de raster este:

$$S_1 \% = \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 \quad (6.10),$$

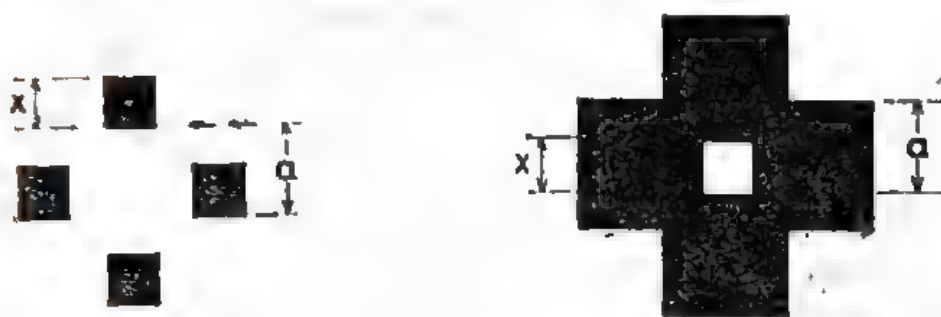


Fig. 6.3. Reprezentarea unor puncte de raster mai mici, stînga, și mai mari, dreapta, decât punctul critic: a — lățimea rasterului; x — lățimea liberă a punctului de raster.

în care x și a au semnificațiile din fig. 6.3. În urma slăbirii, latura punctului descrește cu x și mărimea procentuală a punctului slăbit va fi :

$$S_2\% = \frac{(x - \Delta x)^2}{a^2} \cdot 100 = \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 - \frac{2x \Delta x}{a^2} \cdot 100 + \frac{\Delta x^2}{a^2} \cdot 100 \quad (6.11),$$

$x^2 \cdot 100$ este neglijabil în raport cu $x\Delta x$ și deci scăderea procentuală a suprafeței punctului devine :

$$\Delta S\% = S_1\% - S_2\% = \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 - \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 - \frac{2x \Delta x}{a^2} \cdot 100 = \frac{2 \Delta x}{a} \cdot 10 \sqrt{\frac{x^2}{a^2} \cdot 100} = \sqrt{S_1\%} \cdot \frac{2 \Delta x}{a} \cdot 10 \quad (6.12).$$

Deoarece a și x sînt cunoscute pentru o anumită situație, pot fi incluse într-o constantă c , iar slăbirea procentuală poate fi dată de expresia :

$$\Delta S\% = C \sqrt{S_1\%} \quad (6.13).$$

2) Punctul de raster este mai mare decît punctul critic, fig. 6.3 dreapta. Mărimea procentuală a punctului de raster este :

$$S'_1\% = \frac{a^2 - x^2}{a^2} \cdot 100 = \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right) \cdot 100 \quad (6.14),$$

Prin slăbire aria punctului devine :

$$S'_2\% = \frac{a^2 - (x + \Delta x)^2}{a^2} \cdot 100 = \frac{a^2 - x^2 - 2x \Delta x - \Delta x^2}{a^2} \cdot 100 \quad (6.15).$$

Neglijînd termenul Δx , scăderea procentuală a suprafeței punctului va fi :

$$\begin{aligned} \Delta S\% = S'_1\% - S'_2\% &= \frac{a^2 - x^2}{a^2} \cdot 100 - \frac{a^2 - x^2 - 2x \Delta x}{a^2} \cdot 100 = \\ &= \frac{2x \Delta x}{a^2} \cdot 100 = \frac{2 \Delta x}{a} \cdot 10 \sqrt{\frac{x^2}{a^2} \cdot 100} \quad (6.16). \end{aligned}$$

Din relația (6.14), $\frac{x^2}{a^2} \cdot 100 = 100 - S_1\%$

x și a pot fi incluse în constanta c și scăderea procentuală a suprafeței va fi :

$$\Delta S\% = c \sqrt{100 - S_1\%} \quad (6.17).$$

Pentru ambele situații descrise de ecuațiile (6.13) și (6.17), scăderea procentuală a punctelor de raster

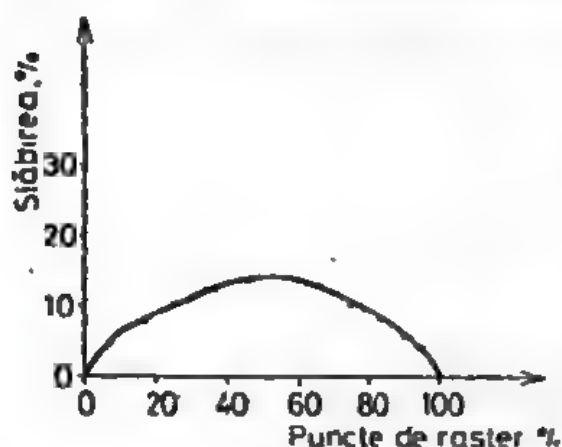


Fig. 6.4. Variația slăbirii exprimată procentual în funcție de mărimea punctelor de raster rezultată din reprezentarea grafică a ecuațiilor matematice (6.13) și (6.17).

este dependentă de mărimea acestora. Fig. 6.4 este o reprezentare grafică a ecuațiilor matematice pentru raster 48 linii/cm, deci $a = 0,02$ cm, $x = 0,01$ cm și valoarea propusă $x = 0,002$ cm (slăbire 10%). Slăbirea este mai accentuată de o parte și de alta a zonei punctului critic și scade brusc către valorile extreme ale punctelor de raster (10% și 95%). Explicația constă în mărirea (scăderea) frontului de atac al oxidantului asupra argintu-

lui, odată cu creșterea (micșorarea) perimetrului zonelor ce urmează să fie slăbite. Cu alte cuvinte :

— În tonurile luminoase ale imaginii, cu cât sînt mai mici punctele de raster cu atît perimetrul acestora este mai mic, iar slăbirea procentuală mai redusă. Același efect se obține și pentru tonurile întunecate ale imaginii unde perimetrul zonelor transparente este de asemenea mai mic.

— În tonurile medii ale imaginii, perimetrul punctelor de raster sau al zonelor transparente este mai mare, iar slăbirea procentuală va fi mai accentuată.

Rezultatele experimentale obținute prin slăbirea unei scale cu raster în soluție universală Farmer con-

firmă concluziile teoretice ale relațiilor de calcul prezentate (fig. 6.5). Se constată că slăbirea cea mai accentuată s-a realizat în zona punctelor de 50—60 % acoperire. În fig. 6.6 sînt reprezentate imaginile unor scale cu raster înainte și după slăbire timp de 2 și 3 minute. S-au ales patru trepte mai semnificative din regiunea unde slăbirea este cea mai accentuată.

În practică, limita de slăbire procentuală depinde în mare măsură de densitatea și structura punctelor de raster.

— În cazul punctelor de raster simulate în fig. 6.7. suprafețe egale dar densități optice diferite, soluția de slăbire pătrunde de la suprafață spre interior, atacînd părțile laterale ale punctului. Filmul din stînga are o densitate optică suficientă pentru a putea permite o slăbire mai prelungită; la filmul din dreapta există pericolul de a obține puncte cenușii înainte de a micșora vizibil mărimea punctelor.

— În cazul punctelor de raster formate la expunere prin raster de proiecție, slăbirea pentru o anumită valoare a densității optice se obține într-un timp mai scurt decît la punctele de raster obținute prin contact. Această comportare este legată de calitatea punctelor: margini franjurate (prin proiecție) sau compacte (prin contact).

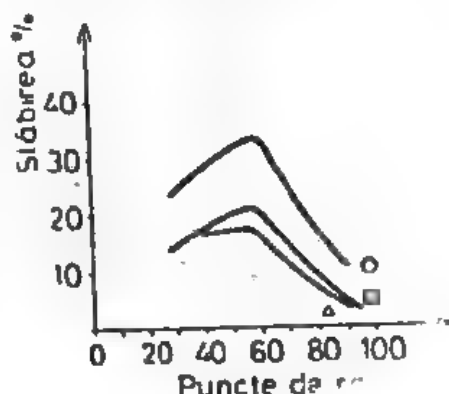


Fig. 6.5. Variația slăbirii rezultă experimental exprimată procentual în funcție de mărimea punctelor de raster.

Timp de slăbire:

- Δ 1 min;
- 2 min;
- 3 min.

6.1.5. PRACTICA FOLOSIRII SLABITORILOR

În continuare se prezintă o culegere de rețete de slăbitori recomandate în literatură și indicații practice de lucru la operația de slăbire.

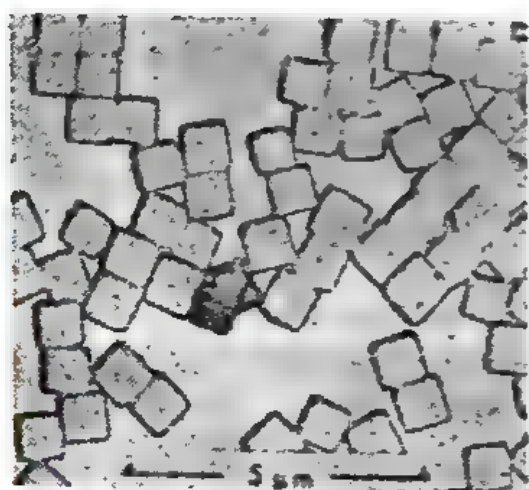
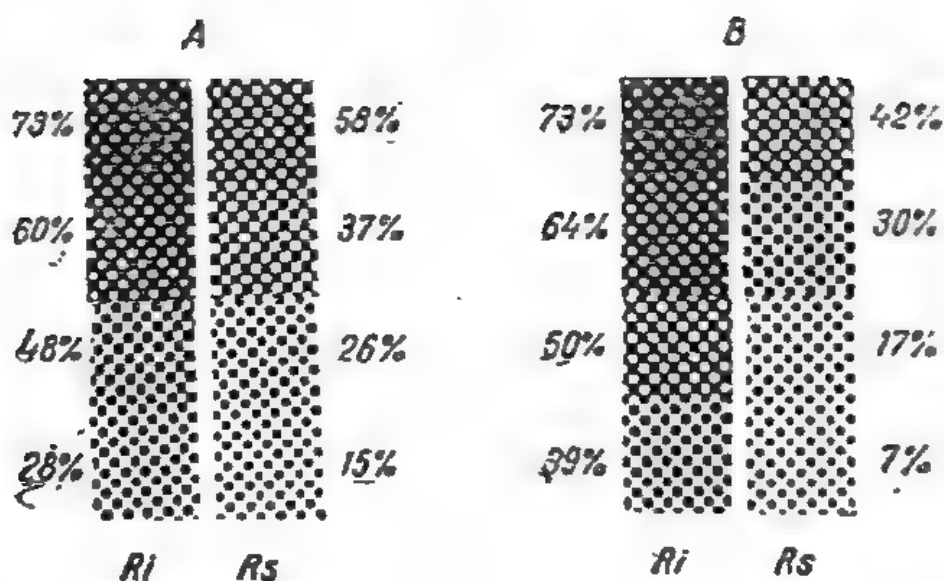
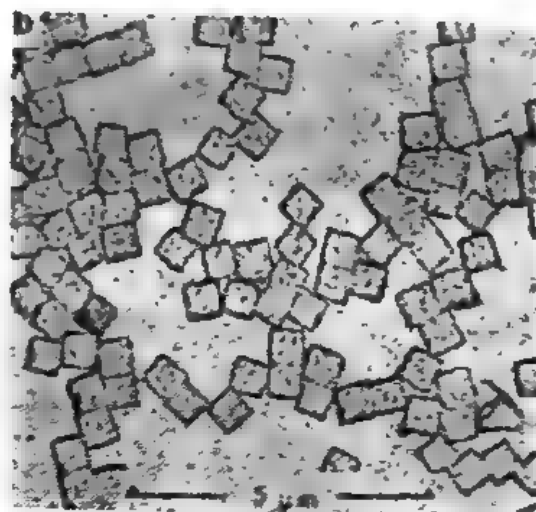
*a**b*

Fig. 6.6. Scale cu raster înainte (R_i) și după slăbire (R_s). Timp de slăbire: A — 2 min; B — 3 min. Imaginea unor cristale de clorură de argint din emulsia filmului înainte (a) și după slăbire (b).



Fig. 6.7. Reprezentarea schematică a unor puncte de raster cu suprafețe egale și densități optice diferite.

6.1.5.1. REȚETE DE SLĂBITORI

La începutul capitolului s-a arătat că în compoziția slăbitorilor intră în principal un oxidant al argintului imaginii. În cazul în care sarea rezultată nu este solubilă în apă, slăbitorul mai conține și un agent solvivant. Alegerea unei rețete optime de slăbitor depinde de domeniul de utilizare (filme cu raster, în semitonuri, liniare) și de tipul slăbirii pe care dorim să o obținem pe film (superficială, proporțională, supraproporțională).

În continuare se prezintă o clasificare a rețetelor recomandate în literatură [3, 6, 7] în funcție de domeniul de utilizare: slăbitori universali tip Farmer, slăbitori pentru filmele cu raster și slăbitori pentru filmele în semitonuri.

Slăbitorii universali tip Farmer, tabelul 6.6, (utilizați pentru toate tipurile de filme și imagini, sînt alcătuiți din două soluții componente A și B. O soluție conține agentul oxidant — fericianura de potasiu, iar celaltă solventul — tiosulfatul de sodiu sau tiocianatul de amoniu. Așa cum rezultă și din tabel, slăbitorii mai pot conține alături de componentii de bază și alte substanțe cu rol de împiedicare a îngălbenirii filmului, de conservare etc. Slăbitorii rezultați prin amestecul celor două soluții A și B au un pH de aproximativ 7. În ultima coloană a tabelului, la „Observații”, sînt trecute indicațiile din literatură privind gradul de diluție, tipul de slăbire etc. De menționat faptul că toți slăbitorii prezentați pot fi folosiți în baie unică (slăbire superficială) sau în două băi separate (slăbire proporțională (v. paragraful 6.1.3.).

Ultimul rînd al tabelului cuprinde un slăbitor Farmer sub formă de pudră, fabricat de firma ORWO. În acest caz prin simpla dizolvare în apă conform specificațiilor trecute în ultima coloană se obține soluția necesară slăbirii filmelor.

Tabelul 6.6

Slăbitori universali tip Farmer

Nr. crt.	Proveniența soluției Tipul	Soluții componente	Fericiantura de potasiu $K_2Fe(CN)_6$, g	Tiosulfat de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, g	Tionuree $CO(NH_2)_2$, g	Metabisulfat de $K_2S_2O_5$, g	Tiocianat de amoniu NH_4SCN , g	Bromură de potasiu KBr , g	Apă, l	Observații
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	AGFA- GEVAERT GP 506	A	50	—	—	—	—	—	1	1 A + 1 B + 8 apă; slăbire superficială;
		B	—	250	—	—	—	—	1	
		A	500	—	—	5	—	—	4	
		B	—	—	—	—	1250	170	4	
3	ORWO 742	A	—	150	12	—	—	—	până la 1	1 A + 1 B acțiune rapidă; 1 A + 1 B + 2 apă; acțiune medie
		B	50	—	—	—	—	—	până la 1	
4	ILFORD	A	100	—	—	—	—	—	până la 1	1 A + 1 B + 4 apă acțiune lentă; slăbire superficială
		B	—	200	—	—	—	—	până la 1	

5	KODAK R-4a*	A	40	—	—	—	—	—	pînă la 0,5	30 cm ³ A + 120 cm ³ B/l apă;
		B	—	480	—	—	—	—	pînă la 2	15 cm ³ A + 120 cm ³ B/l apă; slă- bire superficială
6	R-4b*	A	7,5	—	—	—	—	—	pînă la 1	Se introduce filmul succesiv în cele două băi separate, astfel:
		B	—	200	—	—	—	—	pînă la 1	1—4 min în baia A, 5 min în baia B, eventual se repetă; slăbire super- ficială.
7	R 14**	A	—	2800	60	—	—	—	pînă la 1	5 A + 14 apă + 1 B; slăbire super- ficială
		B	300	—	—	—	—	—	pînă la 1	Diluții diferite: 50 A + 45 apă + 5 B acțiune lentă 25 A + 70 apă + 5 B acțiune me- die; 10 A + 80 apă + 5 B acțiune ra- pidă; 5 A + 10 apă + 1 B pentru cură- țirea marginilor punctelor de raster și a spațiilor dintre acestea
8	DU PONT — **	A	—	120	3	—	—	—	pînă la 1	Pentru slăbire în tază: acțiune rapi- dă 500 ml A + 500 ml B; acțiune mai lentă: 300 ml A + 300 ml B + + 400 ml apă sau 150 ml A + + 150 ml B + 700 ml soluție de tiocianat de potasiu (100 g tiocia-
		B	60	—	—	—	—	—	pînă la 1	

Tabelul 6.6 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9	ORWO A 700	Pachete conținând substanțele componente în stare solidă								<p>nat de potasiu cu completare de apă pînă la 700 ml).</p> <p>Pentru slăbire cu pensula: acțiune rapidă: 5 ml A (cu adăugare la cald de 3 g tiocianat de potasiu + 15 ml B; acțiune mai lentă 10 ml A + 15 ml B sau 5 ml A + 15 ml B + 10 ml dintr-o soluție conținând 60 g tiocianat de potasiu în 100 ml apă. Adăugarea tiocianatului de potasiu prelungește activitatea slăbitorului; slăbire superficială</p> <p>Se dizolvă în apă la 20°C: 200 ml pentru negative, 300 ml pentru pozitive. Se folosește imediat după preparare (rezistă numai 30 minute). Slăbitor tip Farmer, superficial.</p>

*) După tratarea în soluția de slăbire respectivă, eventuala îngălbenire a emulsiei filmului sau formarea aureolelor în jurul punctelor de raster se îndepărtează prin tamponarea filmului cu o soluție diluată de cianură de potasiu.

**) Prezența tioureei, un puternic agent antivoal, împiedică îngălbenirea emulsiei. Urmele de tiouree din aer, de pe mâini sau tase pot provoca pete pe film (atenție la manipulare). Pentru îndepărtarea urmelor de pe mâini sau vase se folosește o soluție diluată de hipoclorit de sodiu și apoi o spălare abundentă cu apă caldă.

Slăbitorii pentru filmele cu raster **SA** componentii lor sînt prezentați în tabelul 6.7.

Tabelul 6.7

Slăbitori pentru filmele cu raster

Nr. crt.	Provent. ența, tipul	Soluții componente	Cianura de potasiu KCN, g	Acid sulfuric conc H_2SO_4 , g	Iodură de potasiu KI, g	Iod I, g	Sulfat ceric $Ce(SO_4)_2$, g	Apă, l	Observații
1	AGFA-GEVA-ERT GP 505	A	—	—	20	10	—	1	1 A+1 B+3 sau 4 apă, foarte toxic, fără îngălbănirea emulsiei
		B	50	—	—	—	—	1	
2	A.G.	—	—	4	—	—	100	1	Slăbire uniformă, foarte stabil

Slăbitorii pentru filmele în semitonuri, (tabel 6.8) în general sînt alcătuiți dintr-o singură soluție (excepție slăbitorul nr. crt. 8). Ei conțin oxidantul (permanganat de potasiu, persulfat de amoniu, bicromat de potasiu, fericianura de potasiu etc.) în mediu acid sau neutru. pH-ul soluțiilor se situează în jurul valorilor 1-2 (cu excepția slăbitorilor nr. crt. 9, 10). La coloana de observații sînt trecute indicațiile din literatură cu privire la modul de lucru și tipul slăbirii.

6.1.5.2. INDICAȚII PRACTICE DE LUCRU

În atelierele foto-retuș se obține o slăbire generală a filmului prin cufundarea (imersarea) acestuia în soluția de slăbire (1) și o slăbire parțială prin aplicarea locală a soluției (2).

1) În cazul cînd filmul este slăbit prin imersare totală ordinea operațiilor este următoarea:

— Umezirea uniformă a filmului prin introducerea în apă sau într-o soluție de tanare. Se înlătură astfel pericolul difuziei inegale a oxidantului datorită exis-

Tabelul 6.8

Slăbitori pentru filmele în semitonuri

Nr. crt.	Proveniența Tipul	Permanganat de potasiu KMnO_4 , g	Acid sulfuric H_2SO_4		Alaun feriamoniac $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, g	Persulfat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, g	Bicromat de potasiu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, g	Clorură de sodiu NaCl , g	Sulfat de cupru $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, g	Fericianura de potasiu $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, g	Bromură de potasiu KBr , g	Amoniac NH_3 25%, ml	Apă, l	Observații
			concentrat ml	10%, ml										
1	AGFA GEVA- ERT	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	1	Slăbire supraproportională. Oprirea reacției de slăbi- re se obține prin cufunda- rea filmului într-o solu- ție de sulfat de sodiu 100 g/l
2	G 470	2	1—2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	Slăbire proporțională
3	ORWO 704	—	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	Pentru lucru se diluează cu apă 1+1. Slăbire su- perficială
4	708	1	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pentru lucru se diluează: 1+10 apă. Slăbire pro- porțională

5	710 I II	—	25	—	—	—	—	100	100	—	—	—	până la 1	<p>În soluția I—albire: apoi redevelopare cu revela- torul II:</p> <p>p diclorfenilediamină 3 g sulfat de sodiu 20 g apă 1 l sau orice alt revelator. Tipul de slăbire depinde de revelatorul folosit.</p>
6	—	—	10	—	20	—	—	—	—	—	—	—	1	<p>Slăbire proporțională. Pen- tru îndepărtarea rezidu- urilor se folosește o solu- ție de acid sulfuric 2% (3—4 minute). În timpul slăbirii și fixării filmul este imersat total (fără contact cu aerul) pentru a nu se păta</p>
7	—*	—	—	10	—	20	—	—	—	—	—	—	1	<p>Slăbire supraproporțională Pentru detalii foarte fine în umbre, se adaugă 1— 3 cm³ soluție clorură de sodiu</p>

Tabelul 6.8 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
8	—* A	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3 ml A + 3 ml B + 100 ml apă; slăbire proporțională
	B	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,7	27,5	1,3	1	
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	10	—	1	In soluția prezentată: albirea filmului; apoi redeveloparea cu un revelator obișnuit. Tipul slăbirii depinde de revelatorul folosit
														"

* Pentru dispariția urmelor brune care apar în urma slăbirii, filmul se tratează cu o soluție de acid oxalic 100 g/l.

tenței unor porțiuni uscate și respectiv deteriorarea mecanică a stratului de gelatină. Compoziția soluției de tanare poate fi: formol 10 ml, carbonat de sodiu anhidru 5 g și pînă la 1 l.

— Slăbirea propriu-zisă, a cărei durată este un factor important în micșorarea densităților optice pe film.

— Oprirea reacției de oxidare a argintului fie prin spălare cu apă, fie prin introducerea filmului într-o soluție de sulfat de sodiu (pentru slăbitorul cu persulfat de amoniu), fie prin fixare (pentru slăbirea prin procedeul de albire). Ultimele două variante sînt urmate de spălare cu apă. Filmele se scot din soluția de slăbire puțin înainte de obținerea efectului dorit deoarece reacția chimică continuă și în primele momente ale spălării.

— În cazul îngălbenirii emulsiei sau apariției unor pete brune se procedează conform indicațiilor din tabelele 6.6 și 6.8.

— Controlul vizual și densitometric al efectului slăbirii asupra densităților imaginii.

— Repetarea operației de slăbire, dacă este nevoie.

2) În cazul cînd filmul trebuie slăbit numai parțial, ordinea operațiilor este următoarea :

— Acoperirea filmului cu ajutorul unui lac de protecție lăsînd libere numai porțiunile ce trebuie slăbite. Lacul trebuie să fie aderent la emulsia filmului, să nu interacționeze cu aceasta, să nu fie solubil în soluție apoasă și să se poată îndepărta ușor cu ajutorul unui solvent organic (de exemplu obținut din asfalt de Siria, terebentină, ulei de in fiert). Există indicații în literatură referitoare la evitarea acoperirii cu lac prin folosirea soluției de slăbire îngroșate cu glicerină sau zahăr, în acest fel asigurîndu-se un control al zonelor de emulsie ce trebuie tratate.

— Aplicarea locală a soluției de slăbire cu ajutorul unei peninsule speciale de retuș.

— Îndepărtarea periodică a excesului de soluție, pentru controlul vizual sau densitometric al efectului slăbirii asupra imaginii, cu ajutorul unui material adsorbant preumezit: piele de căprioară, vată etc.

— Și în acest caz, oprirea totală a reacției se face prin spălare cu apă.

— Îndepărtarea eventualelor îngălbeniri ale filmului sau pete brune conform indicațiilor din tabelele 6.6 și 6.8.

— Controlul vizual și densitometric al imaginii slăbite.

— Reluarea operației de slăbire dacă este necesar.

— Îndepărtarea lacului prin dizolvarea în solven-
tul său.

Obținerea unor rezultate bune este condiționată și de modul de preparare, păstrare și folosire a soluțiilor de slăbire. În acest scop trebuie avut în vedere ca :

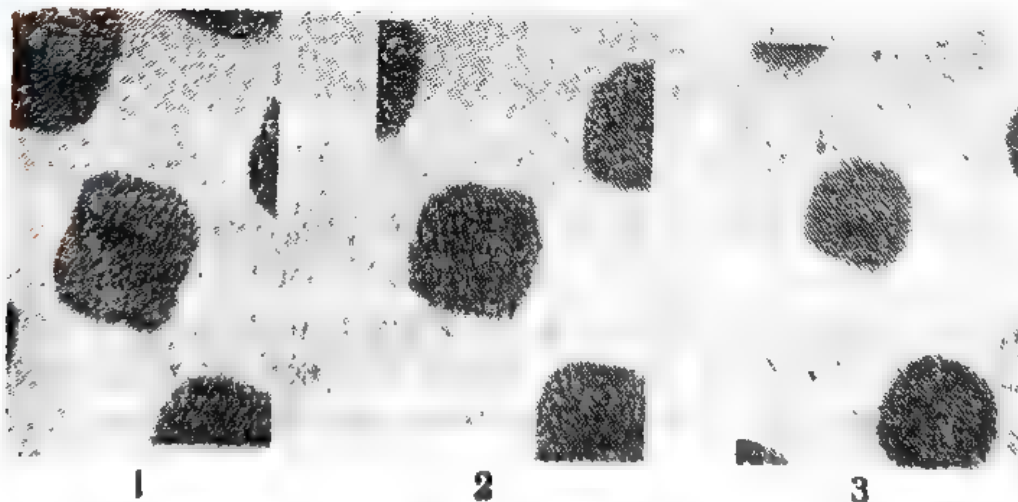
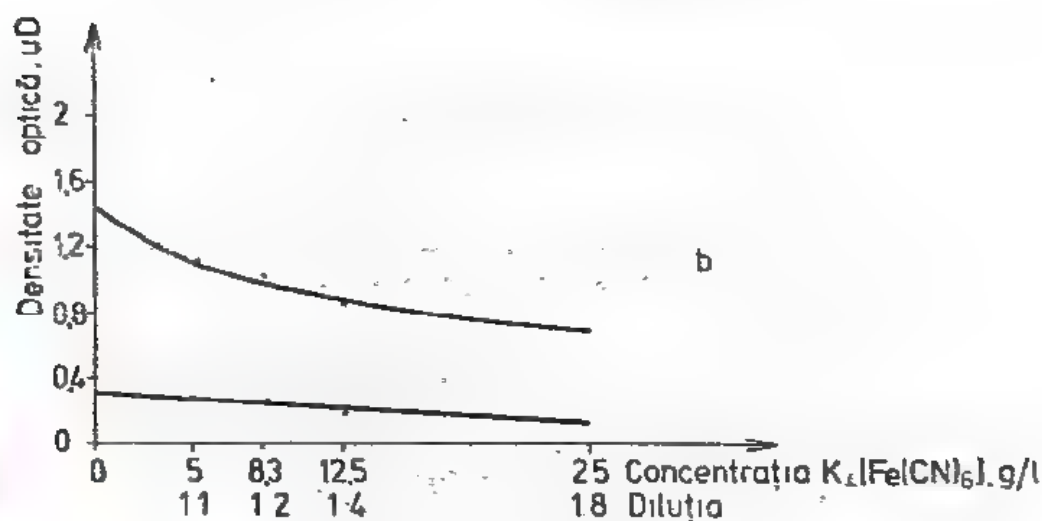
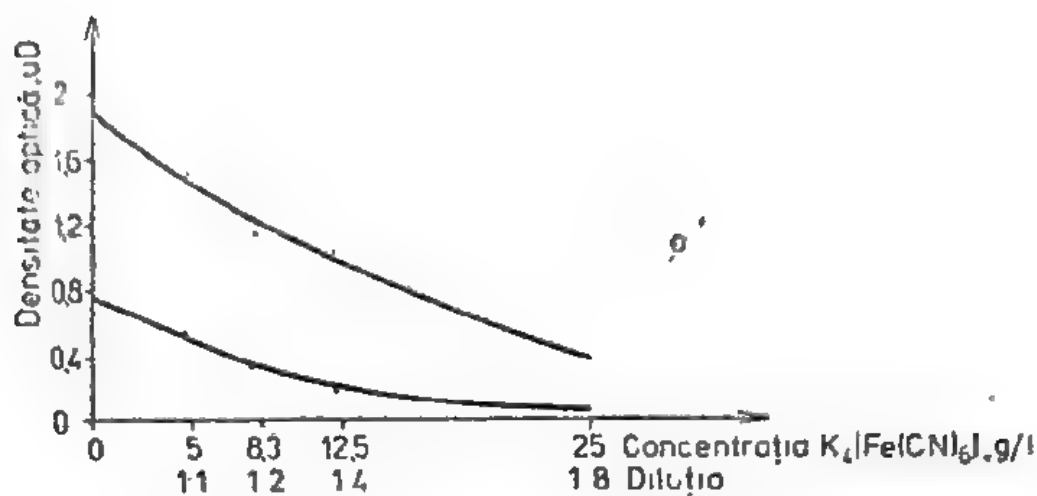
— Substanțele componente să fie nedegradate, chiar chimic pure în cazul slăbitorului cu persulfat de amoniu și exact cîntărite. Manipularea acestora trebuie să se facă în bune condițiuni pentru evitarea contactului cu alte substanțe, iar dizolvarea acestora să se facă în apă distilată. Efectul nedorit al impurităților care pot fi conținute de substanțele componente și de apa de robinet a fost menționat în cadrul paragrafului 6.1.3.

— Păstrarea soluțiilor de persulfat de amoniu este limitată la o singură zi. Prepararea acestora se face puțin timp înainte folosirii (v. paragraful 6.1.3).

Soluțiile care conțin oxidantul se păstrează în sticle de culoare închisă.

— Amestecul celor două soluții de rezervă A și B, în cazul slăbitorilor cu fericianură, se face imediat înainte folosirii (pentru a evita scăderea concentrației oxidantului în baie în urma reacției sale cu solventul) în proporțiile indicate sau măbind cantitatea de apă.

— Gradul de diluare este determinant pentru capacitatea de slăbire. Diluția optimă se stabilește, spre exemplu, ca un compromis între oxidarea lentă sau energică la concentrații mici și respectiv înalte ale oxidantului. Se obține astfel un efect convenabil al scăderii densității optice în timpul slăbirii unei imagini. În fig. 6.8 se prezintă variația densității în funcție de concentrația fericianurii de potasiu și modificarea di-



**Fig. 6.8. Variația densității optice cu concentrația ferici-
cianurii de potasiu pentru:**

**semiton, a și raster, b. Modificarea dimensiunii punctelor de raster
(1) prin slăbirea timp de 30 s (2) și 2,5 min (3).**

mensiunii punctului de raster prin slăbire. Condițiile de lucru pentru filmele în semitonuri au fost următoarele: scale executate pe film N33 în condiții optime, soluție de slăbire tip Farmer tabel 6.6 nr. crt. 3, timp slăbire 150 secunde temperatura soluției 23°C ; iar pentru filmele cu raster scale executate pe film O 81 p în condiții optime, soluție de slăbire tip Farmer, tabel 6.6 nr. crt. 3, timp slăbire 150 secunde, temperatura soluției 23°C . În ambele cazuri proporțiile de diluție au fost: 1:1; 1:2; 1:4; 1:8.

Se recomandă folosirea soluției de slăbire numai atîta timp cît își păstrează culoarea inițială.

6.2. ÎNTĂRIREA

Întărirea este o operație de mărire a densităților unor imagini subexpuse sau subdeveloate prin:

— depunerea unor atomi de metal (argint, mercur etc.) sau a unor compuși compacți pe imaginea de argint;

— transformarea argintului metalic într-un compus care absoarbe mai puternic lumina;

— adăugarea de coloranți organici la imagine.

Acțiunea de mărire a densității optice prin operația de întărire se poate realiza cu metode de tip chimic și fizic.

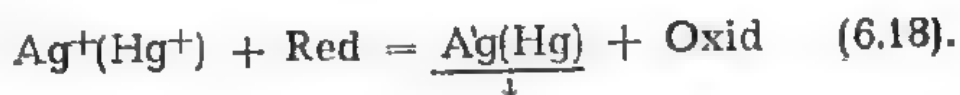
Întărirea de tip chimic se realizează în una sau două băi, corespunzătoare etapelor de mai jos:

1. Albirea imaginii de argint care se obține prin imersarea filmului într-o baie oxidantă, conform reacției (6.1). Produșii de reacție, insolubili și neopaci se depun pe imaginea de argint albită.

2. Opacizarea produșilor de reacție care se realizează prin redevelopare, sulfurare, tratare cu amoniac, reacție de cuplare etc.

Întărirea de tip fizic se desfășoară într-o singură etapă, prin depunerea unor atomi de metal (argint,

mercur) pe imaginea de argint. Acești atomi provin din soluția în care se introduce filmul, prin reducerea sărurilor metalului respectiv de către o substanță reductoare :



Operația de întărire poate fi folosită pentru corectarea imaginilor liniare și în semitonuri. Datorită calității emulsiei fotosensibile și tehnicii actuale de expunere și dezvoltare care permit obținerea unor imagini cu caracteristicile dorite, utilizarea întăririi în procesele de fotoreproducere este limitată.

6.2.1. TIPURI DE ÎNTĂRIRE

În funcție de modul de acțiune asupra diferitelor tonalități ale imaginii, se pot deosebi următoarele tipuri de întărire :

a. *Întărire proporțională*, caracterizată prin aceea că toate densitățile se măresc proporțional în afara celor foarte mici, este prezentată schematic în fig. 6.9, a stînga. Din reprezentarea curbei sensitometrice, fig. 6.9, a dreapta, reiese că intervalul de densități și contrastul imaginii cresc.

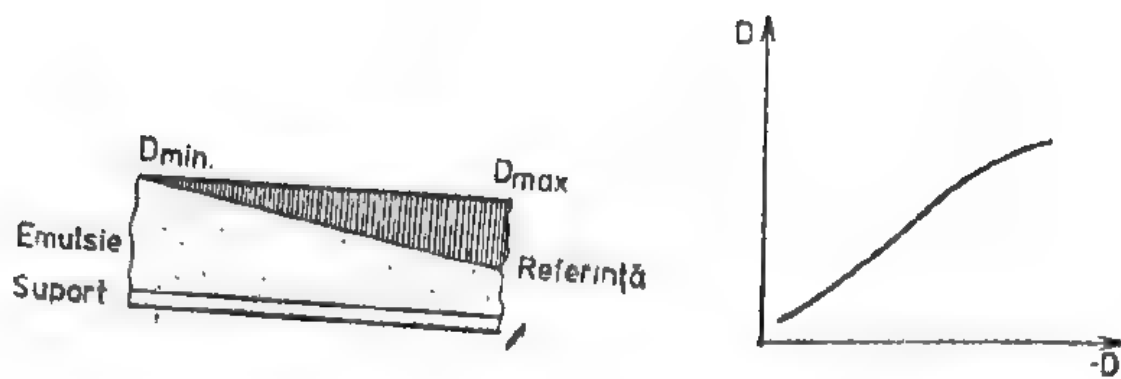
Întărirea proporțională se poate obține prin utilizarea uneia din următoarele variante [1].

— albirea imaginii într-o baie oxidantă care conține bicromat de potasiu și acid clorhidric urmată de redevelopare într-o baie care conține metol-hidrochinonă ;

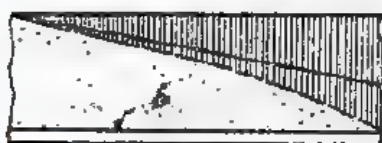
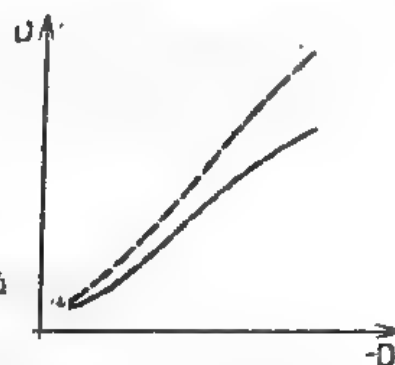
— albirea imaginii într-o baie cu clorură mercurică și bromură de potasiu, redevelopare într-o baie cu oxalat feros ; tratare cu amoniac sau cianură de potasiu ;

— întărirea fizică, de exemplu cu o baie conținând azotat de argint, sulfat și tiosulfat de sodiu, metol.

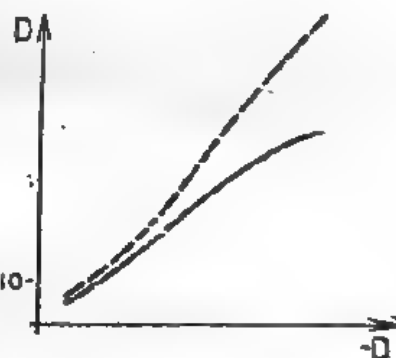
b. *Întărire supraproporțională* — se caracterizează printr-o creștere mai puternică a densității în tonalită-



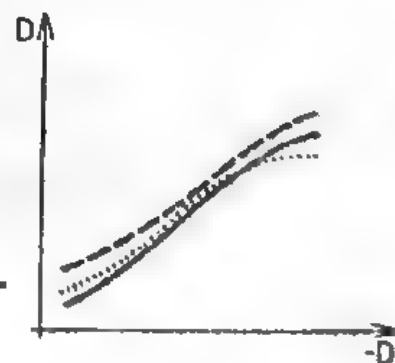
a) Întărire
proporțională



b) Întărire
supraproporțio-
nală



c) Întărire
subproporțio-
nală



a

b

Fig. 6.9. Reprezentarea schematică intuitivă a tipurilor de întărire. În stînga figurii mărirea diferențiată a zonei hașurate corespunzătoare tonalităților de pe film (depozitul de argint în adîncimea stratului, D_{min} la D_{max}); în dreapta figurii modificarea corespunzătoare a curbelor caracteristice reprezentată cu linii discontinue și punctată.

țile întunecate. Porțiunile luminoase se întăresc mai puțin fig. 6.9, *b*, stînga. Împiedicarea creșterii densităților mici se datorește prezenței în soluția de întărire a unei substanțe care dizolvă parțial produșii de reacție.

Făcînd raportul dintre valorile densităților imaginii înainte și după întărire, se constată o creștere a acestuia spre tonurile întunecate. Intervalul de densități al imaginii și contrastul cresc, așa cum reiese din reprezentarea curbelor sensitometrice din fig. 6.9, *b* dreapta.

Întărirea supraproporțională se poate obține prin [1]:

- albirea imaginii într-o baie oxidantă cu bromură mercurică urmată de o redevelopare într-o baie care conține sulfat de sodiu;

- albirea imaginii într-o baie cu bromură cuprică, redevelopare într-o baie cu revelator obișnuit.

c. Întărire subproporțională — se caracterizează prin aceea că densitatea în tonalitățile mici crește mai mult decît în cele medii și mari, fig. 6.9, *c*. În majoritatea cazurilor întărirea subproporțională se datorește unei albiri sau redevelopări incomplete. Intervalul de densități și contrastul imaginii, în funcție de gradul de albire și redevelopare pot crește, rămîne constante, sau scădea, fig. 6.9, *c* dreapta.

Întărirea subproporțională se obține utilizînd una din variantele [1]:

- albirea completă sau incompletă într-o baie cu bicromat de potasiu și acid clorhidric urmată de redevelopare incompletă și respectiv completă cu un revelator metol-hidrochinonă;

- albirea incompletă într-o baie cu fericianură de potasiu și bromură de potasiu, redevelopare normală sau incompletă într-un revelator obișnuit sau într-un revelator care conține un cuplant cromogen;

- albirea într-o baie cu iodură mercurică, redevelopare cu *p*-aminofenol;

- albirea într-o baie cu fericianură de potasiu în prezența sărurilor de uraniu.

6.2.2. MECANISMUL OPERAȚIEI DE ÎNTĂRIRE

În continuare este descris modul de acțiune al întăritorilor de tip chimic și fizic.

6.2.2.1. ÎNTĂRIREA DE TIP CHIMIC

Soluțiile de întărire de tip chimic sînt caracterizate în principal de componentul care asigură oxidarea argintului imaginii. Pornind de la același oxidant, etapa a doua a operației de întărire poate fi realizată pe mai multe căi. Mai jos se prezintă mecanismul întăririi de tip chimic pentru oxidanții cu răspîndire mai mare în practica prelucrării filmelor.

Întărirea cu bicromat de potasiu. Prima parte a procesului, albirea imaginii, se realizează într-o baie cu bicromat de potasiu în prezența acidului clorhidric. Odată cu oxidarea argintului, acidul cromic format în soluție se reduce. Produsele reducerii sale incomplete, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ și $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{CrO}_3$, insolubile în apă și acizi, se depun pe imagine contribuind astfel la creșterea densității [2]. Randamentul optim al reacției de reducere a acidului cromic se obține la o valoare a pH-ului egală cu 4. Cu creșterea acidității soluției se formează cantități tot mai mici de oxizi de crom insolubili, deci întărirea scade și apare tot mai frecvent fenomenul reticulării gelatinei. În cazul scăderii acidității soluției albirea imaginii se produce foarte lent iar pe film pot apărea pete galbene.

Partea a doua, întărirea propriu-zisă se realizează, după spălare, printr-o redevelopare într-un revelator obișnuit care va transforma ionii de argint în argint metallic. Se presupune [1] cu dubla transformare a argintului ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$) mărește porozitatea și puterea de acoperire a granulelor crescînd capacitatea de absorbție a luminii și densitatea imaginii.

Întăritorul cu bicromat de potasiu se poate folosi prin trei metode, în funcție de care întărirea poate fi

proporțională sau subproporțională (v. și paragraful 6.2.1, [2]):

— Albire incompletă a imaginii de argint, urmată de redevelopare totală. Întărirea depinde de cantitatea de argint albită (care influențează cantitatea de oxizi de crom ce se depun pe imagine) și este de tipul subproporțional.

— Albire totală a imaginii și redevelopare incompletă. Întărirea depinde de ioni de argint reduși la argint metalic, deci de developare. Întărirea este și în acest caz de tip subproporțional.

— Albire și redevelopare totale. Se poate obține o accentuare sau o diminuare a întăririi prin variația acidității soluției. Întărirea este de tip proporțional.

Folosirea întăritorului cu bicromat de potasiu prezintă o serie de avantaje: imaginea întărită este stabilă și poate fi păstrată timp îndelungat, rezultatele sînt relativ constante chiar în cazul folosirii îndelungate a soluției, filmul poate fi întărit de două ori, produsele reducerii acidului cromatic tanează gelatina.

Un dezavantaj al folosirii acestui întăritor îl constituie fenomenul reticulării gelatinei care apare în special la folosirea unor cantități mari de acid clorhidric, la repetarea întăririi filmului. Reticularea gelatinei depinde de temperatura soluției de albire și apei de spălare și poate fi evitată tanînd filmul înainte de întărire.

Întărirea cu halogenuri. Se folosesc săruri ale unor metale cu mai multe trepte de valență, a căror halogenuri la valența inferioară sînt insolubile în apă și precipită pe imagine, de exemplu: clorura, bromura sau iodura mercurică, bromura cuprică sau ferică etc. Mărirea densității se produce ca urmare a creșterii numărului de atomi metalici depuși pe imagine.

1) *Întărirea cu clorură mercurică* este cel mai mult utilizată practic.

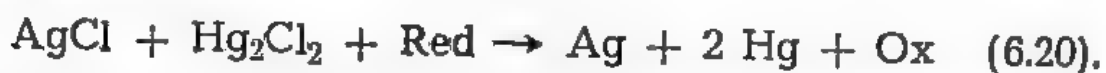
Albirea imaginii se realizează într-o baie cu clorură mercurică, conform reacției:



De menționat că pentru stabilizarea soluțiilor de clorură mercurică (creșterea solubilității acesteia în apă) se adaugă în baia oxidantă halogenuri alcaline [8]. Clorura mercuroasă, calomel, foarte puțin solubilă în apă (2 mg/l) se depune pe imaginea albită.

În continuare înnegrirea se obține (după ce filmul a fost spălat) cu una dintre următoarele metode:

a) Redeveloparea cu un revelator obișnuit, cu sulfat, cu un revelator conținând oxalat feros etc. Reducerea ionilor de argint și mercur ai imaginii și obținerea unui amalgam opac de argint și mercur, sînt redată de reacția :



Albirea și redeveloparea imaginii se pot repeta de mai multe ori pînă la obținerea efectului dorit, astfel că în final imaginea întărită va conține pentru un atom de argint mai mulți atomi de mercur, AgHg_n .

Cele mai bune rezultate se obțin tratînd imaginea cu un revelator care conține oxalat feros. Folosirea revelatorilor obișnuiți sau a sulfatului nu este prea indicată, deoarece prin interacțiunea sulfatului cu o parte din clorura mercuroasă, aceasta trece în soluție și efectul întăririi se micșorează [1].

Rezultatele obținute prin întărirea unor scale semiton cu clorură mercurică sînt prezentate în graficul din fig. 6.10 prin variația densității optice în funcție de numărul de întăriri. Condițiile de lucru au fost următoarele: scale pe film semiton N33 executate în condiții optime, albire cu clorură mercurică (v. tabelul 6.9, nr. crt. 7) timp de două minute, redevelopare cu revelator DK50, temperatura 23°C. S-a urmărit creșterea densităților a două trepte și a densității de voal pentru doi timpi de redevelopare 30 și 120 secunde. Din grafic se constată că densitatea crește prin repetarea ciclului albire-redevelopare și prin prelungirea timpului de redevelopare. Repetarea procesului de întărire este limitată de creșterea progresivă a densității de voal.

Pentru scalele cu raster s-a reprezentat în fig. 6.11 variația densității optice în funcție de numărul de întă-

riri. Condițiile de lucru au fost următoarele: scale cu raster executate pe film O 81p în condiții optime, albire cu clorură mercurică (v. tabelul 6.9, nr. crt. 5) timp de 12 minute, redevelopare cu revelator dith G 8p pe durata 30 și 135 secunde, temperatura 23°C. Așa cum era de așteptat densitatea optică integrată (puncte de raster cu densitate maximă și zone transparente) ră-

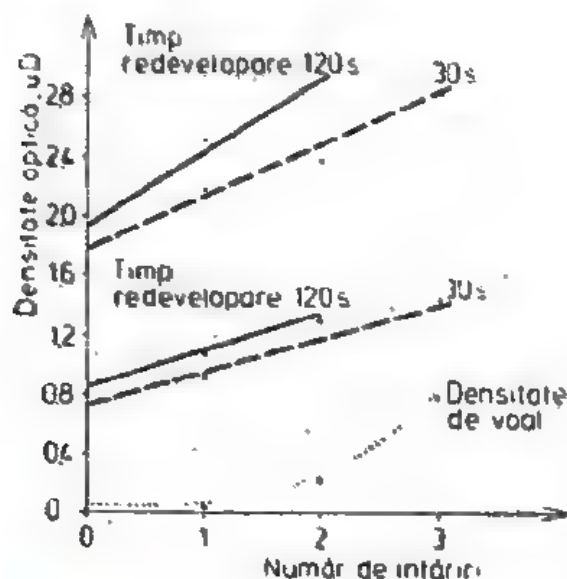


Fig. 6.10. Variația densității optice a două trepte ale unei scale în semitonuri în funcție de numărul de cicluri albire-redevelopare, la două valori ale timpului de redevelopare.

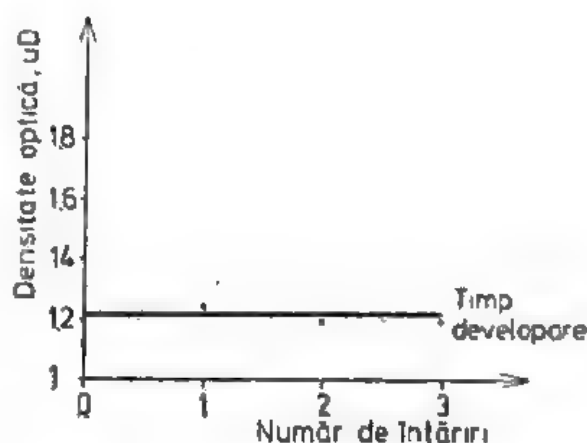


Fig. 6.11. Variația densității unei trepte ale unei scale cu raster în funcție de numărul de cicluri albire-redevelopare pentru o singură valoare a timpului de redevelopare.

ține constantă. Același rezultat se obține și în cazul prelungirii timpului de redevelopare.

b) Tratarea imaginii albite cu amoniac. În acest caz înegrirea se produce în urma reacției dintre clorura mercurică și amoniac, cu formarea unui precipitat alb (aminoclorura mercurică, ClHgNH_2) și mercur fin divizat care dă precipitatului culoarea neagră [8]. Imaginea devine stabilă prin reducerea aminoclorurii mercurice la mercur metalic, sau prin transformarea acesteia în sulfură la introducerea hidrogenului sulfurat în soluție.

2) *Întărirea cu iodură mercurică.* Prin acțiunea oxidantă a iodurii mercurice asupra argintului metalic,

Rețete de întăritori

Nr. crt.	Proveniența Tipul	Soluția de întărire	Observații
1	2	3	4
1	ORWO 600	1 Hidrochinonă 3 g Acid citric 3 g Apă distilată 1000 ml 2 Azotat de argint 5 g Apă distilată 100 ml	100 ml 1 + 10 ml 2 Amestecul instabil, se pre- pară imediat înaintea folosirii Întărire de tip fizic
2	ORWO 602	I Bromură de potasiu 2 g Clorură mercurică 2 g Apă 100 ml II Amoniac soluție (gr. spec. 0.91) 10 ml Apă 100 ml	Se introduce filmul suc- cesiv în soluția I (albire totală), baie cu apă de spălare, soluția II pt. înnegrire Întărire de tip chimic; proporțională. Soluția I este toxică.
3	ORWO 604	1 Azotat de uraniu 1 g Acid acetic conc. 10 ml Apă 100 ml 2 Fericianură de potasiu 1 g Apă 100 ml	La folosire cele două solu- ții se amestecă în părți egale Întărire de tip chimic, subproporțională
4	ORWO A 605	Pachete conținând sub- stanțele componente în stare solidă	Se dizolvă în 200 ml apă la 20°C. Soluția rezistă numai 30 minute de la preparare Se folosește pentru negati- ve contrast
5	ILFORD Il-n-1	Clorură mercurică 25 g Clorură de amoniu 25g Apă 100 ml a) 1 parte sulfat de sodiu anhidru la 10 părți apă	Se introduce filmul suc- cesiv în baia de albire, baia cu apă de spălare și apoi într-una din cele 3 băi (a.b.c) pentru în-

Tabelul 6.9 (continuare)

1	2	3	4
6	12f	b) Revelatori metol-hidrochinonă, fenidonă-hidrochinonă c) 1 parte amoniac lichid (0,880) la 100 părți apă A Citrat de potasiu bi sau trisubstituit 50 g Apă 500 ml B Clorură de cobalt 25 g Acid citric 10 g Apă 500 ml C Fericianură de K 10 g Apă 500 ml	negrire. Întărire de tip chimic, proporțională 100 ml + 40 ml B + 40 ml C Întărire de tip chimic Filmul se ține în soluție 10-60 minute. Tipul întăririi depinde de durata menținerii filmului în soluție
7		I Clorură mercurică 50 g Clorură de sodiu 25 g Apă 1000 ml II Revelator obișnuit	Filmul se introduce succesiv în soluția I, baia cu apă de spălare și revelator Întărire de tip chimic, proporțională

se obține direct mercur metalic, care se depune pe imagine, conform reacției :

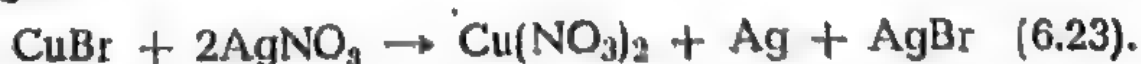


Imaginea obținută devine stabilă prin reducerea argintului ionic cu un revelator (de exemplu cu p-aminofenol) sau cu sulfat de sodiu.

3) *Întărirea cu bromură cuprică.* Imaginea de argint este albită într-o soluție cu bromură cuprică, care acționează după reacția :



și apoi tratată, după spălare, cu o soluție de azotat de argint



Ionii de argint proveniți din reacțiile (6.22) și 6.23) sînt reduși cu un revelator obișnuit.

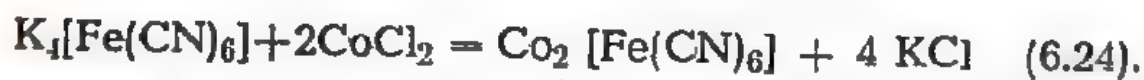
Întărirea cu bromură cuprică este însoțită de creșterea densității de voal. Pentru diminuarea acestui efect înainte de întărire filmul se tratează cu o soluție de alaun de aluminiu și potasiu [2].

4) *Întărirea cu bromură ferică.* În acest caz bromura ferică acționînd ca oxidant albește imaginea prin formare de bromură de argint. În continuare înnegrirea imaginii se obține prin transformarea bromurii într-un depozit opac negru de sulfură de argint. Imaginea întărită astfel va absorbi mai puternic lumina decît cea inițială.

Întărirea cu fericianură de potasiu și săruri de cobalt, plumb și uranil.

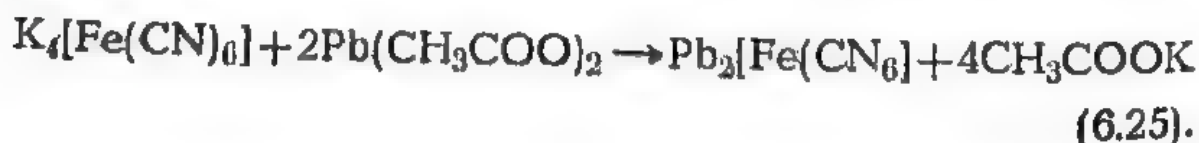
Acești întăritori au comun faptul, că albirea imaginii se obține într-o baie cu fericianură de potasiu (v. și reacția 6.2). În baie sînt prezente și săruri care reacționînd cu ionii de ferocianură de potasiu formează complecși insolubili sau puțin solubili ce se depun pe imagine. Aceștia fie sînt opaci fie devin opaci printr-un tratament ulterior. Sărurile din baie acționează astfel:

1) *Clorura de cobalt, CoCl_2 ,* formează ferocianura de cobalt $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de culoare brună sau negru-roșcat:



Tipul întăririi subproporțională, proporțională, supra-proporțională depinde de durata operației. De exemplu: menținînd filmul în baie 10 minute se obține o întărire subproporțională, 20 minute — proporțională, 40 minute — supraproporțională [2].

2) *Acetatul de plumb $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$* formează ferocianura de plumb, $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, care se depune pe imagine.



După spălarea filmului, aceasta este transformată în sulfură de plumb prin tratare cu o soluție de sulfură de sodiu [4]. Imaginea întărită are o culoare neagră.

3) **Azotatul de uraniu** (UO_2) (NO_3)₂, prin reacție cu ionii ferocianură din soluție formează ferocianura de uraniu, (UO_2) $\text{Fe}(\text{CN})_6$:



Aceasta datorită culorii sale roșie-brună crește puternic densitatea. Trebuie evitată o spălare prelungită a filmului, deoarece ferocianura de uraniu este solubilă în apă [1].

Întărirea cu fericianură de potasiu și bromură de potasiu. În prima etapă, imaginea de argint este albită, la bromură de argint, cu o baie oxidantă care conține fericianură de potasiu și bromură de potasiu.

În a doua etapă, după spălare, înnegrirea imaginii se obține prin redevelopare într-un revelator obișnuit sau într-un revelator care conține un cuplant cromogen. Odată cu reducerea ionilor de argint, cuplantul cromogen reacționează cu forma oxidantă a substanței de developare, rezultând un colorant ce se depune pe imagine [2].

6.2.2.2. ÎNTĂRIREA DE TIP FIZIC

Întărirea de tip fizic, asemănătoare developării fizice, este considerată cea mai simplă metodă de mărire a numărului de atomi de metal ai imaginii de argint.

În principal, o soluție de întăritor fizic conține într-o singură baie o sare de argint sau mercur, care furnizează ioni metalici și un agent reducător. Întărirea se obține la cufundarea filmului prin depunerea atomilor de argint sau mercur pe granulele de eargint ale imaginii.

Întărirea fizică se poate obține folosind una dintre următoarele soluții : azotat de argint, pirogalol și acid citric ; clorura mercurioasă, metol și acid citric ; azotat de argint, sulfit de sodiu, tiosulfat de sodiu și metol.

Întărirea de tip fizic se poate folosi și pentru o creștere suplimentară a densității unei imagini care a fost deja întărită printr-o metodă de tip chimic. Aceasta se bazează pe faptul că argintul metalic al unei imagini după ce a fost transformat în sulfură de argint (de exemplu prin metoda descrisă în paragraful 6.2.2.1.) acumulează, în prezența luminii, atomi de argint dintr-o soluție care conține ioni liberi de argint și un reducător. În acest scop se poate folosi una din următoarele soluții: azotit de sodiu și 5 g azotat de argint; sulfat de sodiu și 5 g azotat de argint; revelator fizic etc. [1].

6.2.3. PRACTICA FOLOSIRII ÎNTĂRITORILOR

Mai jos se prezintă câteva rețete de întăritori recomandate în literatură și indicații practice de lucru în vederea executării întăririi filmelor.

6.2.3.1. REȚETE DE ÎNTĂRITORI

Din paragraful anterior reiese că mărirea densității imaginii pe film se realizează prin întărire de tip chimic și întărire de tip fizic.

În primul caz prelucrarea filmului are loc într-o baie ce conține în principal un agent oxidant (de albire) al argintului imaginii și apoi într-o baie cu revelator, cu amoniac etc. (tabelul 6.9, nr. crt. 2, 5, 7). Se pot folosi de asemenea și soluții de întărire într-o singură baie ce conțin un agent oxidant și un compus care prin combinare cu produșii de reacție din stratul de emulsie opacizează imaginea de argint (tabel 6.9, nr. crt. 3, 6).

În al doilea caz, prelucrarea filmului are loc într-o baie ce conține în principal o sare de argint sau mercur și un agent reducător (tabel 6.9, nr. crt. 1).

Ar mai fi de semnalat faptul că, datorită folosirii limitate a operației de întărire a imaginii după dezvoltare, există puține soluții comercializate (gata pre-

parate) (tabelul 6.4, nr. crt. 4) și doar câteva rețete recomandate [2, 6, 7], dintre care mai folosite sînt cele cu clorură mercurică. Se menționează că soluțiile ce conțin compuși mercurici sînt toxice pentru organism, unde pot pătrunde pe cale bucală [8].

6.2.3.2. INDICAȚII PRACTICE DE LUCRU

Sucesiunea fazelor de lucru cu soluții de întărire de tip chimic este următoarea :

— Umezirea uniformă a filmului cu apă. Gomflarea diferențiată a stratului are ca efect difuzia inegală a reactanților și deci întărirea neuniformă a imaginii.

— Introducerea filmului într-o baie oxidantă care are ca efect albirea imaginii și uneori depunerea unui cuplant colorat pe imagine (v. paragraful 6.2.2.1). În acest ultim caz, operația de întărire este terminată, filmul trecînd direct la fixare, spălare finală și uscare.

— Oprirea reacției de oxidare și prevenirea impurificării celei de a doua băi prin spălarea filmului cu apă.

— Întărirea propriu-zisă, care se obține prin redevelopare într-un revelator obișnuit sau tratare cu amoniac, sulfurare.

— Îndepărtarea urmelor de argint ionic prin fixare. Are scopul prevenirii înegririi necontrolate în timp a emulsiilor.

— Spălarea filmului.

— Controlul vizual sau prin măsurarea densităților optice. În funcție de efectul obținut, dacă este necesar, se rela ciclul operației de întărire. Este de reținut faptul că șarful marginilor imaginii întărite depinde și de modul de formare a produșilor insolubili care se depun pe imaginea de argint și anume : în cazul în care sînt rezultatul unei singure reacții (oxidare), aceștia se depun pe locul unde s-au format, iar șarful imaginii rămîne aproape neschimbat (v. paragraful 6.2.2.1) ; în cazul în care sînt rezultatul a două reacții succesive (oxidare și reacție de cuplare, (v. paragraful 6.2.2.1), contururile imaginii își pierd din claritate.

Sucesiunea fazelor de lucru cu soluții de întărire de tip fizic este următoarea :

- Umezirea uniformă a filmului cu apă.
- Introducerea filmului în soluția de întăritor fizic și menținerea acestuia până la obținerea efectului dorit.
- Oprirea întăririi prin spălarea filmului cu apă.
- Control vizual sau densitometric și eventual reintroducerea filmului în soluția de întărire.

Pentru prepararea soluțiilor se ține cont de specificațiile din tabelul 6.9 și indicațiile generale de preparare prezentate mai sus în paragraful 6.1.5.2. pentru soluțiile de slăbire.

6.3. RETUȘUL MECANIC

Pe lângă retușul chimic sub forma slăbirii sau întăririi imaginii, la prelucrarea filmelor este necesară și practicarea unui retuș așa-zis mecanic. Retușul mecanic modifică densitățile imaginilor liniare, în semiton și cu raster fără a interveni prin modificarea depozitului de argint al acestora. Rolul retușului mecanic este acela de a corecta unele defecte mecanice sau lipsuri (zgîrieturi, elemente liniare cu conture redată insuficient de clar, elemente care trebuie sau nu să apară pe filmul final etc.).

Din formele de retuș mecanic pot fi amintite :

- Opacizarea anumitor elemente ale imaginii cu un strat opac de tuș sau „abdeck” depus prin utilizarea unui trăgător, unei penițe sau pensule. „Abdeck”-ul poate fi preparat spre exemplu din culori tempera dizolvate în soluții apoase cu glicerină. Depunerea se realizează de obicei pe spatele filmului, lăsînd liberă partea cu emulsia ce va intra în contact cu stratul fotosensibil la copierea pe formele de imprimare. Corectarea unor lipsuri (puncte de raster, semne de text etc.) se face cu tuș, prin aplicarea acestuia cu penița, direct pe partea cu emulsia.

— Creșterea densității optice în anumite zone ale imaginii în semitonuri prin depunerea cu pensula a unuia sau mai multor straturi dintr-o soluție semitransparentă „keilitz”. Soluția conține un colorant, de obicei negru, care este reținut de gelatina din film.

Eliminarea unor porțiuni din imagine la îndepărtarea totală a emulsiei prin răzuire cu șabărul.

BIBLIOGRAFIE

1. Mees, K. C. E., James, T. H., ed. *The Theory of the Photographic Process*. The Macmillan Company, New York, 1954.
2. Blumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotokinomaterialov*. Ed. Iskusstvo, Moskva, 1967.
3. Reprorama, Agfa Gevaert, 30, 1968, p. 13—15.
4. Nicolae, M. *Fizico-chimia proceselor fotografice*. Ed. Academiei R.S.R. București, 1964.
5. Irod, S. și Reiszner, A. *Poligrafia*, 3, 37, 1971, p. 26—28.
6. Hühner, G. și Krause W. *Rezepte*, ORWO, Veb Filmfabrik Wolfen, R.D.G., 1978.
7. Prospecte tehnice, Agfa Gevaert, Mortsel-Belgia, Kodak Pathé, Franța, Ilford, Limited, Ilford Essex, Anglia, Du Pont GmbH R.F.G.
8. Nenițescu, C. D. *Chimie generală*. Ed. Tehnică, București, 1963, ed. II-a.

7. USCAREA

Ultima operație din seria de prelucrări fizico-chimice a filmelor fototehnice este uscarea și aceasta constă în îndepărtarea apei din emulsia filmului. Uscarea este o operație relativ simplă, dar comportă o serie de măsuri de precauție pentru diminuarea: variațiilor dimensionale ale filmului și modificărilor densității optice față de situația filmului ud, deformațiilor mecanice ale emulsiei etc.

7.1. CINETICA USCĂRII

Uscarea se realizează fie prin menținerea filmului în atelierul de lucru la temperatură normală sau într-un dulap de uscare în curent de aer cald, fie prin antrenarea filmului în zona de uscare a unui aparat automat de prelucrare. Indiferent de procedeul de uscare, îndepărtarea apei de pe suprafața filmului și din emulsie are loc prin două mecanisme:

- îndepărtarea mecanică și evaporarea, sau numai evaporarea apei de pe suprafața filmului;
- îndepărtarea apei prin difuzie din stratul de emulsie și evaporarea la suprafața filmului.

Perioada de tranziție între cele două mecanisme poate fi considerată de la apariția primei zone de suprafață a emulsiei de pe care a fost îndepărtată apa pînă la cuprinderea întregii suprafețe a emulsiei. Zona res-

pectivă apare ca o discontinuitate față de restul suprafeței filmului. Această zonă crește, se unește cu alte zone similare până la cuprinderea întregii suprafețe a emulsiei filmului. Din acel moment uscarea se face numai prin al doilea mecanism. În fig. 7.1 este reprezentat gradientul cantității de apă, dm/dl , evaporată de pe un film și se disting bine cele două etape ale uscării: eva-

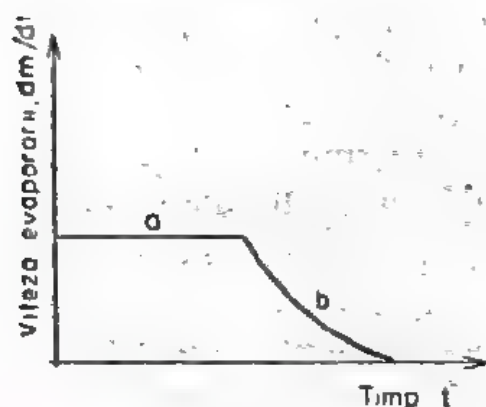


Fig. 7.1. Reprezentarea modificării gradientului cantității de apă evaporată de la suprafața filmului (a) și din emulsie (b), în timpul uscării.

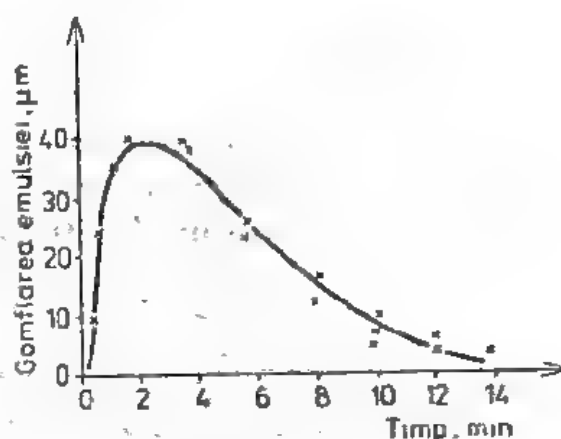


Fig. 7.2. Creșterea și descreșterea grosimii emulsiei unui film lith, la contactul cu apa (timp de două minute) și respectiv la uscarea în aer.

porarea de la suprafață — gradient constant de evaporare — și evaporarea din profunzimea emulsiei — gradient neconstant descrescător de evaporare după o curbă care de obicei este exponențială.

Dacă adsorbția apei la gomflarea emulsiei este relativ rapidă, eliminarea apei din emulsie la degomflare este lentă (fig. 7.2). Graficul este construit pentru gomflarea până la 2 min în apă a unui film lith și uscarea în aer, în condiții statice. Această situație se datorează în principal diferenței esențiale între cele două procese, gomflare și degomflare (uscarea) și anume: difuzie în condițiile unui exces de apă și respectiv difuzie în condițiile impuse de evaporarea lentă a apei la suprafața emulsiei. Efectul global al fenomenelor ce apar la degomflarea stratului de emulsie asupra uscării a fost urmărit cu ajutorul unei instalații (v. subcapitolul 2.2.

paragraful 4) prevăzute cu tunel de uscare, cu aer la temperatură și debit controlabile, dispozitiv de măsurare a pierderilor de apă la uscarea filmului încercat.

S-a determinat că în principal viteza uscării depinde de agitare, umiditatea și temperatura aerului, adaosul în etapa de spălare a unor substanțe compatibile cu apa și volatile, grosimea emulsiei filmului și eventual gradul de tanare al acesteia.

1) Influența agitării aerului prin circulația forțată cu ajutorul unui ventilator în comparație cu uscarea fără agitare (condiții statice) este redată în fig. 7.3. Viteza mai mare de uscare în condițiile distrugerii stratului limită la interfața film-aer confirmă valabilitatea unei relații de tipul (2.20.) aplicată în cazul uscării: re-

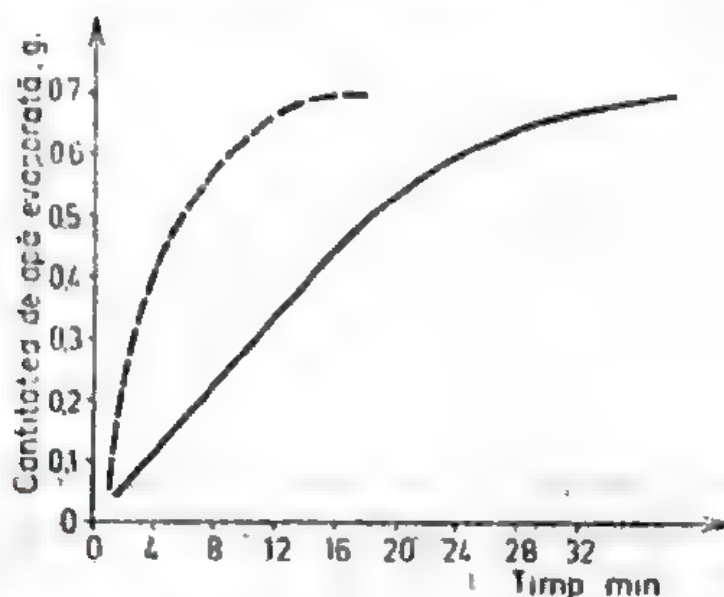


Fig. 7.3. Dinamica uscării unui film în semitonuri exprimată prin cantitatea de apă evaporată la 25°C de către 100 cm² film pregomflat în apă timp de 10 minute; — uscare în condiții statice, - - - uscare în condiții dinamice (aer, 10 cm/s).

zistența generală opusă evaporării este compusă din rezistența la difuzia apei în strat și rezistența la difuzia vaporilor de apă în stratul limită. În general se poate considera că prin distrugerea stratului limită (circulația forțată a aerului) durata uscării este de până la de două ori mai mică decât în condiții statice.

2) Cele două mecanisme limită ale uscării sînt pu-
termic influențate de caracteristicile aerului în care are
loc uscarea: temperatura și umiditatea relativă. Umidi-
tatea relativă a aerului, U_{rel} , exprimată de raportul
între cantitatea de apă existentă (umiditate a absolută)
și cea maxim admisă co-
respunzătoare condensă-
rii la o anumită tempe-
ratură într-un metru cub
de aer. Se exprimă pro-
centual și este depen-
dentă invers proporțio-
nal de temperatură. Cu
cît aerul este mai cald
— temperatura ridicată —
și mai uscat — umidita-
tea absolută* scăzută cu
atît uscarea este mai
rapidă. Orientativ, se
poate considera o scă-
dere cu 50% a duratei
de uscare prin ridicarea
temperaturii cu 20°C față
de durata uscării la tem-
peratura normală din încăperea de lucru, cu condiția
păstrării constante a umidității absolute a aerului. În
fig. 7.4 este redată dependența duratei de evaporare a
95% din cantitatea totală de apă ce se evaporă, în func-
ție de temperatura aerului ambiant în condiții statice și
cu distrugerea stratului limită la uscarea unui film în
semitonuri P33p. La construcția graficelor din fig. 7.4
s-a considerat procentul de 95%, deoarece peste această
valoare evaporarea este foarte lentă și apare dificulta-
tea delimitării exacte a timpului la care uscarea este
completă. Dealtfel, ultima parte a uscării reprezintă de
fapt o aclimatizare a filmului (suport și emulsie), con-
sistînd în stabilirea echilibrului termic și higroscopic cu

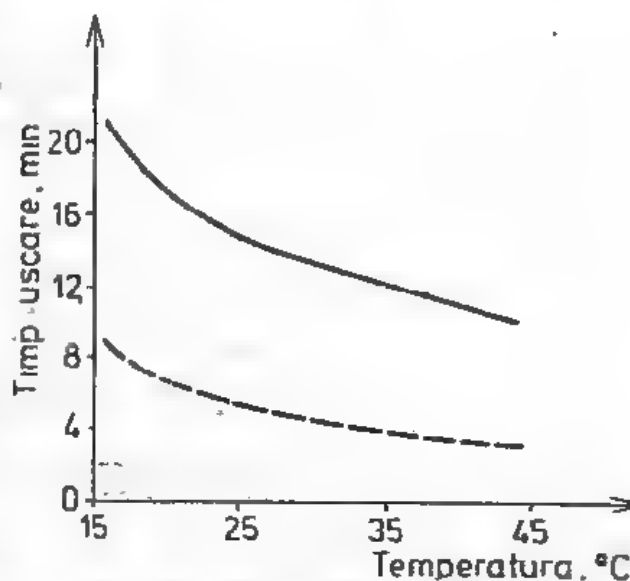


Fig. 7.4. Dependența timpului de uscare de temperatură în condiții statice — și cu distrugerea stratului limită (10 cm/s) - - -

* Umiditatea absolută este dată de cantitatea de vapori de apă existentă într-un metru cub de aer, valoarea acesteia rămânând constantă la modificarea temperaturii.

aerul din încăperea de uscare și din atelierul în care se pregătesc în continuare filmele. Acest echilibru se stabilește destul de lent și depinde de grosimea și umiditatea relativă a filmului *, de caracteristicile aerului din

Tabelul 7.1

Intervalul de timp necesar aclimatizării suportului de film pentru o diferență de cel puțin 10 procente umiditate relativă.

Grosimea suportului mm	Procentul de apă față de cantitatea totală necesară restabilirii echilibrului			
	40%	60%	80%	100%
	Interval de timp necesar atingerii echilibrului			
0.10	5 min	15 min	50 min	300 min
0.18	20 min	60 min	180 min	750 min

încăpere. În tabelul 7.1 este exemplificată durata necesară climatizării suportului filmului pentru o diferență a umidității relative a filmului de cel puțin 10 procente. Transferul de vaporii de apă este exprimat în procente (40, 60, 80, 100%) față de cantitatea totală de apă necesară restabilirii echilibrului (100%). Bineînțeles că durata de atingere a echilibrului de către emulsia de gelatină a filmului este mult mai scurtă decât în cazul suportului filmului.

3) Uscarea poate fi accelerată prin introducerea prealabilă a filmului într-o baie cu substanțe compatibile cu apa, mai volatile, care înlocuiesc parțial apa în emulsie. Alcoolul etilic folosit de obicei este compatibil cu apa, nu distruge emulsia filmului și are o viteză mare de evaporare. În anumite situații, prin acest procedeu se poate scurta de 2—3 ori durata uscării normale în condiții statice.

4) În afara factorilor amintiți, uscarea este influențată și de grosimea emulsiei filmului, de gradul de

* Umiditatea relativă a filmului se referă la umiditatea relativă a aerului pentru care s-a stabilit echilibrul între apa din aer și apa din emulsia filmului la o anumită temperatură.

gomflare al emulsiei (spre exemplu difuzia se micșorează și uscarea este mai lentă în cazul fixării tanante), de îndepărtarea mecanică printr-un procedeu oarecare a surplusului de apă de pe suprafața filmului.

7.2. VARIAȚIA DENSITĂȚII OPTICE A FILMULUI DUPĂ USCARE

Este un fenomen cunoscut celor care lucrează direct în atelierele de fotoreproducere: densitatea optică a filmelor se modifică după uscare comparativ cu densitatea optică a filmului ud măsurat imediat după spălare. Modificările care au loc sînt condiționate de modul de uscare și de prelucrare pentru fiecare tip de film în parte.

Condițiile de uscare se referă în principal la temperatura și umiditatea aerului care asigură evaporarea apei. Pentru valori foarte mici de umiditate relativă a aerului, $U_{rel} = 8\%$, și temperatura normală 25°C s-au detectat creșteri ale valorilor de densitate optică așa cum rezultă din fig. 7.5 [1]. Modificările de densitate se stabilizează după 2—3 zile și sînt ireversibile la revenirea în condiții normale de umiditate. Creșterea de densitate este pusă pe seama modificărilor de orientare a granulelor de argint ca urmare a tensiunilor mecanice ce iau naștere în stratul de emulsie puternic degomflat. În fig. 7.6 este redată posibilitatea creșterii în acest fel a ariei proiectate a granulelor de argint și implicit a valorilor densității optice. Forma și mărimea granulelor influențează aceste modificări, astfel că variațiile de densitate optică înregistrate sînt diferite și în funcție de granulația inițială a cristalelor de halogenură de argint. Din încercările comparative (fig. 7.7) [2], efectuate asupra unui film cu granulație mare și a altuia cu granulație fină, rezultă că modificarea maximă atinsă după o perioadă suficient de lungă (10 zile) depinde de tipul de film.

Modificarea ariei proiectate a depozitelor de argint nu este însă singura cauză ce determină modificarea densității. Se consideră în general că asupra argin-

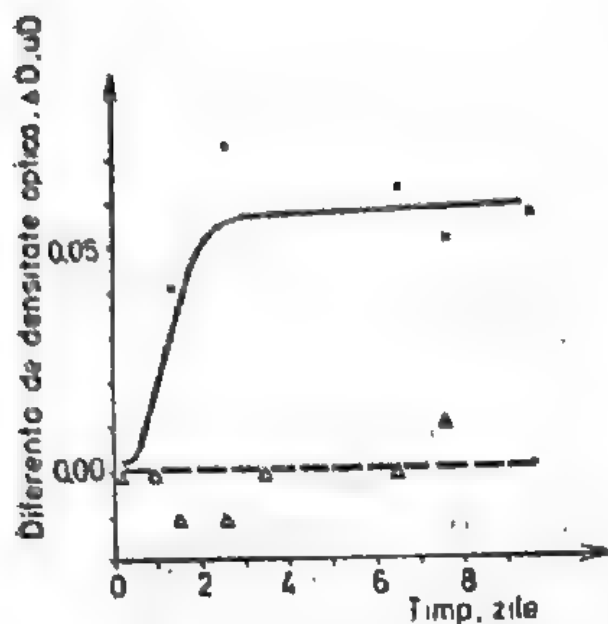


Fig. 7.5. Creșterile de densitate optică în funcție de condițiile de uscare și păstrare a filmului. Densitatea de referință 1,80 uD — U_{rel} 8%, 25°C; - - - U_{rel} 50%, 30°C.

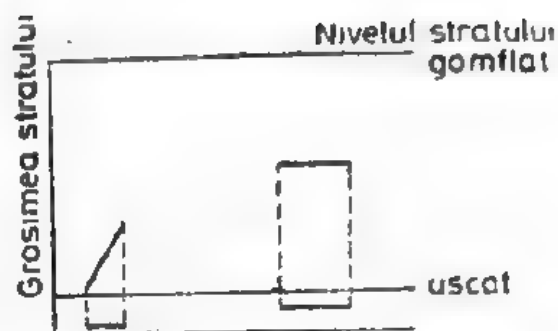


Fig. 7.6. Reprezentarea intuitivă a creșterii ariei proiectate a unei granule de argint în stratul de emulsie uscat comparativ cu stratul gonflat.

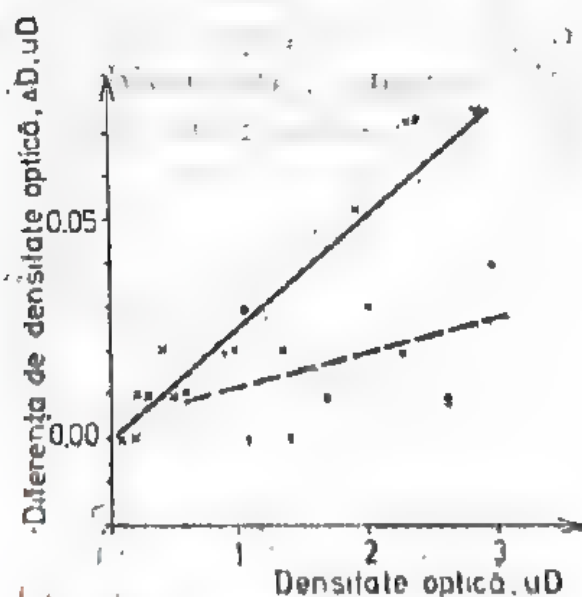


Fig. 7.7. Influența granulației filmului asupra modificării densităților optice prin păstrarea acestuia într-o atmosferă foarte uscată, U_{rel} 8%. Film Kodirex cu granulație mare —, film pozitiv cu granulație fină - - -

tului acționează în principal două cauze, ce produc efecte opuse [3]:

— modificarea ariei proiectate prin reorientarea mecanică a granulelor de argint în stratul degomflat. Efectul este creșterea densității optice;

— restringerea filamentelor de argint ca urmare a contractării și tensionării interne a stratului de emulsie [4]. Efectul este scăderea densității optice.

Pentru uscarea în condițiile obișnuite din atelierele de fotoreproducere, al doilea efect de scădere a densității optice pare să fie determinant. Condițiile în care s-a determinat acest efect sînt următoarele: prelucrarea în condiții obișnuite (tipul de revelator adecvat fiecărui film, timpul de dezvoltare optim, clarificarea în fixator acid, spălarea la temperatura normală) și împărțirea probelor în două grupe pentru uscarea unora la 22°C și altora la 37°C într-un uscător tip dulap cu ventilator. Rezultatele abaterilor de densitate după uscare față de densitatea de referință sînt trecute în rîndurile 1 și 2 ale tabelului 7.2. În continuare cele două grupe de filme au fost introduse din nou în apă pînă la regomflarea emulsiei și apoi uscate în aceleași condiții, rîndurile 3 și 4 ale aceluiași tabel. Din tabelul următor reiese amplificarea abaterilor de densitate între filmul gomflat după spălare și regomflat după

Tabelul 7.2

Modificarea densității pe film după uscare

Nr. crt.	Condiții de uscare	Diferența de densitate umed-uscat	P33P	P135p	O81p
			film semiton	film semiton	film lith
			Densitatea de referință		
			2,0 uD	1,0 uD	1,0 uD
1	uscarea la 22°C		—0,03 uD	—0,01 uD	—0,07 uD
2	uscarea la 37°C		—0,01 uD	—0,03 uD	—0,07 uD
3	regomflare în apă și uscarea la 22°C		—0,07 uD	0	—0,05 uD
4	regomflare în apă și uscarea la 37°C		—0,09 uD	—0,09 uD	—0,04 uD

uscare. Este de semnalat că pentru filmul lith abaterile de densitate scad la reluarea gomflării sau a uscării (tabelul 7.3 și respectiv tabelul 7.2 rîndurile 3 și 4) comparativ cu filmele semiton.

Tabelul 7.3

Diferențele de densitate între filmul umed și reumezit după uscare					
Nr. crt.	Condiții de uscare	Diferența de densitate umed-reumezit	Densitate de referință		
			2,0 uD P 33p	1,0 uD P 135	1,0 uD O081 p
1	uscare la 22°C		—0,13 uD	—0,05 uD	—0,01 uD
2	uscare la 37°C		—0,16 uD	—0,19 uD	—0,03 uD

Din analiza rezultatelor reiese că în toate cazurile apare o scădere a densității optice după uscare față de cea dinaintea uscării. Variațiile de densitate înregistrate pentru fiecare situație din cele analizate sînt diferite în funcție de tipul de film. Aceasta arată că abaterile de densitate trebuie stabilite în condițiile specifice fiecărui atelier, pentru toate sorturile de film întrebuintate, cu atît mai mult cu cît modificarea densităților pe film este dependentă, pentru un anumit sort de film, de modul de prelucrare (developarea, fixarea și uscarea) ce influențează direct forma și reorientarea spațială a filamentelor de argint ce alcătuiesc imaginea.

Se menționează că la modificările de densitate optică contribuie și transmisia diferită a spotului de lumină al densitometrului prin emulsia uscată și umedă (gomflată).

7.3. VARIAȚIA DIMENSIONALĂ DUPĂ PRELUCRARE

Este mai mare în cazul filmelor cu suport din acetat, dar apare și în cazul filmelor cu suport din poliester. Cauzele variațiilor dimensionale pot fi sistematizate astfel :

— reorientarea structurii gelatinei emulsiei cauzată de procesele de adsorbție-desorbție în operațiile de dezvoltare, fixare, spălare și uscare ;

— scăderea volumului stratului de emulsie datorită eliminării halogenurii de argint neexpuse ;

— efectul de histerezis (nerevenirea la dimensiunile inițiale) datorat modificărilor de umiditate în timpul prelucrării ;

— pierderile de solvent în cazul suporturilor de acetat, spre deosebire de cele de poliester, care modifică dimensiunile prin tensionare ireversibilă.

Variația dimensională este nedorită și devine evidentă în special la : reproducerea unor originale cu condiții stricte de respectare a desenului, în una sau mai multe culori (hărți) ; obținerea măștii argentice unice în rama de contact prin sistem de reperaj cu știfturi pornind de la un montaj cu 2—3 rînduri de diapozitive (după prelucrarea și fixarea în știfturi apar diferențe la suprapunerea față de al treilea și chiar al doilea rînd de diapozitive) ; folosirea unor filme diferite sau prelucrarea diferită în cadrul aceleiași etape (etapa de obținere a filmelor negative în semitonuri sau etapa de obținere a filmelor pozitive cu raster) la fotoreproducerea originalelor policrome etc.

Variația dimensională pentru fiecare tip de film poate fi controlată, în anumite limite, de umiditatea relativă și temperatura aerului în care are loc uscarea (1) și de climatizarea filmului înainte și după prelucrarea completă (2).

1) Pentru diminuarea abaterilor dimensionale ale filmului după prelucrare în raport cu originalul, uscarea trebuie condusă ținînd seama de următoarele influențe :

- temperatura scăzută și umiditatea relativă ridicată a aerului din încăperea de uscare produc o contractare a filmului ;

- temperatura ridicată și umiditatea relativă scăzută din încăperea de uscare produc o dilatare a filmului.

Cele două extreme sînt redată în fig. 7.8 printr-un grafic ce indică dependența umidității relative de temperatura aerului pentru prevenirea variației dimensionale la uscarea unui film [5]. Regiunea de deasupra dreptei indică caracteristicile aerului în cazul contractării filmului (efect maxim pentru temperatură coborîtă și umiditate relativă mare), iar regiunea de sub dreaptă

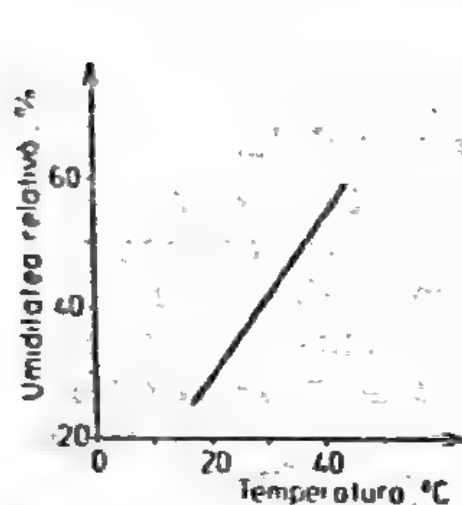


Fig. 7.8. Efectul de contractare (deasupra liniei) și dilatare (dedesubtul liniei) a dimensiunilor filmului în funcție de umiditatea relativă și temperatura aerului în care are loc uscarea.

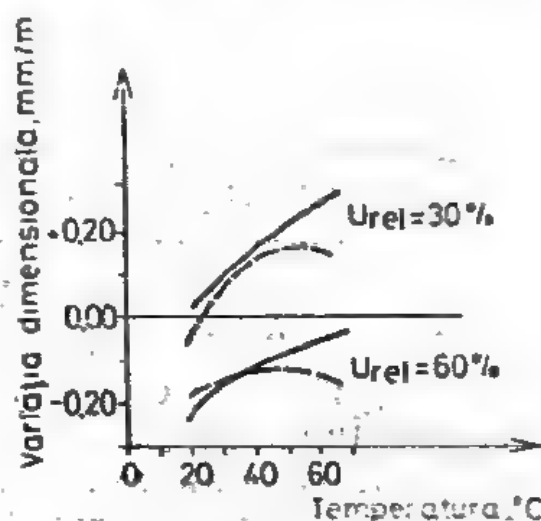


Fig. 7.9. Dependența abaterilor dimensionale (+ dilatare sau — contractare) de temperatură pentru două valori ale umidității relative a aerului de uscarea în cazul filmelor O8lp — și N81 ----.

indică caracteristicile aerului în cazul dilatării filmului (efect maxim pentru temperatură ridicată și umiditate relativă coborîtă). Dreapta reprezintă caracteristicile aerului (umiditate relativă și temperatură) pentru care variația dimensională a filmului este nulă. Bineînțeles că valorile optime ale umidității relative și temperaturii aerului sînt diferite pentru fiecare tip de film în parte. În fig. 7.9 sînt astfel exemplificate abaterile dimensionale față de un original pentru două valori ale umidității relative în funcție de temperatura aerului [5]. Rezultă, pentru exemplul dat, că probabilitatea maximă de abatere dimensională nulă (linia dreaptă orizontală) se obține atunci cînd uscarea la $U_{rel} = 60\%$

decurge la temperatură ridicată și invers în cazul $U_{rel} = 30\%$. De asemenea mai rezultă, ca dealtfel și din figura anterioară, că prin controlarea unui singur parametru (fie temperatură fie umiditate relativă) nu se poate preveni abaterea dimensională.

Se recomandă ca acolo unde abaterile dimensionale stînjesc procesul de producție, să se facă cîteva încercări de determinare a condițiilor optime de uscare în felul următor: se expun benzi de film cu un original din sticlă pe care s-au lipit cîteva cruci pentru reperaj. Se prelucreează filmul și se usucă în condiții obișnuite pentru atelierul respectiv, cu excepția temperaturii care se reglează la 20° , 30° , 40° , 50°C pe rînd pentru cîte una din benzile de film. Din comparația cu originalul se calculează variațiile dimensionale și se construiește un grafic de tipul celui din fig. 7.9.

În cazul prelucrării automate în mașini, rezultate reproductibile și valori minime ale variațiilor dimensionale se obțin în cazul plasării acesteia într-o încăpăre cu caracteristici constante de temperatură și umiditate relativă a aerului, temperatură reglabilă la unitatea de uscare a mașinii, durata de timp constantă la trecerea filmului prin unitatea de uscare a mașinii.

2) Aclimatizarea filmului înainte și după prelucrarea completă contribuie la micșorarea abaterilor dimensionale. Aclimatizarea prin aducerea temperaturii și umidității filmului la nivelul caracteristicilor aerului din încăpărea de lucru înainte de prelucrare urmează ca realizarea expunerii originalului să fie făcută pe un film stabilizat dimensional. Aclimatizarea după prelucrarea completă este necesară pentru corectarea valorilor umidității relative și temperaturii filmului, atinse în unitatea de uscare, la valorile corespunzătoare aerului din încăpărele de lucru și stabilizarea în acest fel a dimensiunilor filmului. În ambele cazuri adaptarea temperaturii se face relativ repede spre deosebire de echilibrul umidității relative care se stabilește foarte lent (v. și tabelul 7.1) și este diferit

pentru fiecare tip de film, așa cum rezultă din tabelul 7.4 [6]. Pentru determinarea orientativă a variațiilor dimensionale la aclimatizarea filmului în limite de temperatură și umiditate relativă restrinse comparativ cu cele înregistrate la uscarea propriu-zisă, se recomandă folosirea următoarelor relații de calcul.

Tabelul 7.4

Valorile coeficienților de dilatare cu temperatura (k_2) și umiditatea relativă (k_1)

Nr. cri.	Tipul de film	La modificarea temperaturii cu un grad celsius, k_1	La modificarea umidității relative cu un procent, k_2	
			Film prelucrat	Film neprelucrat
1	O 81 p lith	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
2	P 33p semiton		$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
3	N 33p semiton		$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
4	GO 21p semiton		$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Determinarea variației dimensionale Δl_1 a unui film cu lungimea l (mm) pentru o diferență de temperatură Δt față de temperatura inițială în condiția menținerii nemodificate a umidității relative ($U_{rel} = ct$).

$$\Delta l_1 = l k_1 \cdot \Delta t \quad (7.1),$$

în care k_1 este coeficientul de dilatare cu temperatura.

Determinarea variației dimensionale Δl_2 a unui film cu lungimea l (mm) pentru o diferență a umidității relative ΔU_{rel} față de umiditatea relativă inițială în condiția menținerii constante a temperaturii ($t = ct$).

$$\Delta l_2 = l k_2 \cdot \Delta U_{rel} \quad (7.2),$$

unde k_2 este coeficientul de dilatare cu umiditatea relativă.

În cazul modificării ambilor parametri, temperatura și umiditatea relativă, se însumează valorile Δl_1 și Δl_2 respectînd sensul deviației (+ pentru dilatare, — pentru contractare).

Spre exemplu un film P33p cu lungimea de 800 mm este aclimatizat de la temperatura de 18° la 24°C și umiditatea relativă de la 60% la 40%. Înlocuind valorile l , k_1 , k_2 , Δt și U_{rel} în relația (7.1) și (7.2) și însumînd algebric se obține :

$$l(k_1 \cdot \Delta t + k_2 \cdot \Delta U_{rel}) = 800 [1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6 + \\ + (-1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 20)] = 0,089 \text{ mm}$$

Este de remarcat că în mod normal umiditatea relativă și temperatura aerului se modifică în sens invers) (creșterea temperaturii micșorează umiditatea relativă și invers). Aceasta are un efect favorabil, prin compensarea variațiilor dimensionale opuse ale filmului, așa cum s-a arătat și în exemplul de mai sus.

Pentru hîrtia de fotoculegere, variația dimensională este puternic dependentă de natura suportului, aici deosebindu-se hîrțile tratate cu un strat de rășină ce conferă stabilitate tip RC și hîrțile netratate care suferă variații dimensionale cu 1—2 ordine de mărime mai mari decît în cazul suportului de film.

Spre deosebire de film, hîrtia de fotoculegere suferă un proces dublu de uscare : a stratului de emulsie, acesta urmînd un proces de uscare asemănător cu acela al filmelor pe de o parte și a suportului de hîrtie pe de altă parte.

Datorită condițiilor de calitate cerute hîrților de fotoculegere după prelucrare, uscarea este mai puțin pretențioasă decît la hîrțile fotografice cu imagini în semiton alb-negru sau color. De aceea este suficientă calitatea obținută la trecerea hîrților de fotoculegere prin secțiunea de uscare a mașinii de fotoculegere unde are loc uscarea simultană a emulsiei și a suportului de hîrtie.

BIBLIOGRAFIE

1. Couprié, S. s.a. The Journal of Photographic Science, 10, 4, 1970, p. 159.
2. L'imprimerie nouvelle, oct., 1967, p. 71.
3. Blake, R. K., Meeakamper, B. The Journal of Photographic Science, 9, 1961, p. 1.
4. Wood, H. W. The Journal of Photographic Science, 9, 1961, p. 84.
5. Agfa Gevaert, Reprorama nr. 40.
6. Agfa Gevaert, Reprorama, nr. 39.

8. PRELUCRĂRI SPECIALE

Capitolele anterioare cuprind date în legătură cu prelucrarea fizico-chimică în cele patru etape-deve-lopate, fixare, spălare, uscare a hîrtilor și în special a filmelor fototehnice pentru obținerea imaginilor pozi-tive sau negative, în semitonuri sau cu raster.

În ultimul deceniu s-au dezvoltat noi procedee care pot fi numite speciale deoarece nu respectă prelu-crarea convențională. Dintre acestea fac parte proce-deele de transfer prin difuzie, de stabilizare, de prelu-crare în baie unică precum și prelucrările unor filme nesensibile în spectrul vizibil, reversibile sau de „du-plicatare” a imaginii care se reproduce. În afara acestor procedee, care vor fi descrise sumar în continuare, în ultima perioadă au mai apărut alte filme și prelucrări speciale care deocamdată nu s-au generalizat în atelie-rele de fotoreproducere. Filmele și hîrțile care folosesc procedee speciale reprezintă numai cîteva procente din totalul producției de materiale fotosensibile cu prelucrare convențională așa cum a fost considerată în capitolele anterioare.

Transferul prin difuzie este un procedeu de obți-nere directă a unei imagini pozitive folosind un film (hîrtie) intermediar negativ.

Filmul negativ este o emulsie fotosensibilă orto-cromatică sau pancromatică cu o concentrație ridicată în săruri de argint. Prin expunere într-un aparat de

fotoreproducere sau într-o ramă de contact, are loc formarea imaginii latente constituite din nuclee (aglomerări, grupări) de argint metalic, fig. 8.1—1 [1]. Negativul expus se introduce într-o cuvă ce conține o soluție foarte activă. Aceasta dezvoltă rapid imaginea latentă, transformând zonele expuse în argint metalic. Totodată, datorită concentrației mărite de tiosulfat de

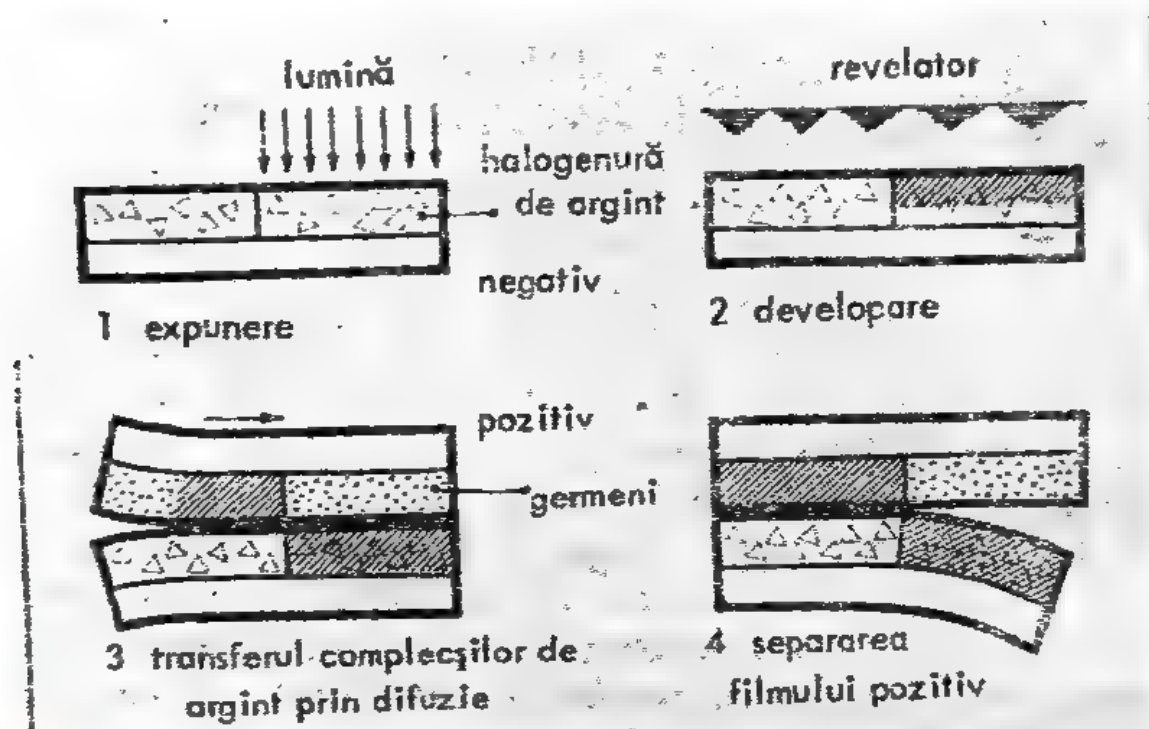


Fig. 8.1. Principiul procesului de transfer prin difuzie.

sodiu în soluție, halogenura de argint din zonele neexpuse se solubilizează, transformându-se în complecși tioargentici (fig. 8.1—2). În continuare, în aceeași soluție, negativul este presat pe un alt film, numit film pozitiv. Are loc difuzia complexilor solubili de argint în emulsia filmului pozitiv (fig. 8.1.—3).

Filmul pozitiv este format dintr-un strat fotosensibil ce conține germeni receptori pentru dezvoltarea fizică (v. și subcapitolul 3.1). După menținerea contactului între cele două filme pe durata transferului prin difuzie a complexilor argentici și a formării imaginii pozitive în jurul germenilor preexistenți, cele două filme se desprind (fig. 8.1—4). Filmul se usucă și ope-

rațiunea de pregătire a imaginii pozitive este terminată.

Prelucrarea filmelor de transfer prin difuzie este relativ simplă și se realizează cu un mic aparat a cărui schemă de principiu este schițată în fig. 8.2: la un capăt are loc introducerea și imersarea separată a celor

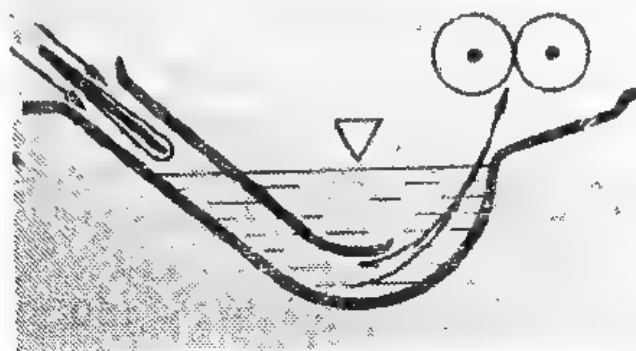


Fig. 8.2. Principiul de prelucrare mecanică prin transfer a filmelor și hîrtilor.

două filme, iar la ieșire presarea acestora, emulsie pe emulsie, prin două rulouri de cauciuc.

Denumirile sub care se regăsesc aceste filme și soluțiile de prelucrare sînt: Transferlith, Papier Kodak PMT (Negative, Reflex, Recevoir), Feuille Kodak PMT Recevoir Transparente Transferlith G 289 B, Kodak PMT, Activateur Graphic Transfert (tabelele 3.17 și 3.19).

Prelucrarea prin stabilizare este un procedeu rapid care conduce la formarea unei imagini negative pe hîrtie sau filme speciale.

Emulsia filmelor sau hîrtilor destinate prelucrării prin stabilizare este fotosensibilizată cu cristale de clorură de argint (cea mai sensibilă din seria halogenurilor de argint). Spre deosebire de filmele obișnuite, emulsia mai conține încorporat o parte din revelator, în principal amestecul fenidonă-hidrochinonă [2].

După expunere (fig. 8.3, a), filmul sau hîrtia se introduce într-o baie de activare. Aceasta conține o soluție alcalină cu sulfat de sodiu și compusul antivoal.

Difuzia soluției în stratul de emulsie produce dezvoltarea aproape instantanee (2—6 secunde) datorită agenților de dezvoltare preexistenți și uniform răspândiți (fig. 8.3, b).

Filmul sau hîrtia se trece într-o baie ce conține un agent de stabilizare, de exemplu tiocianat de amo-

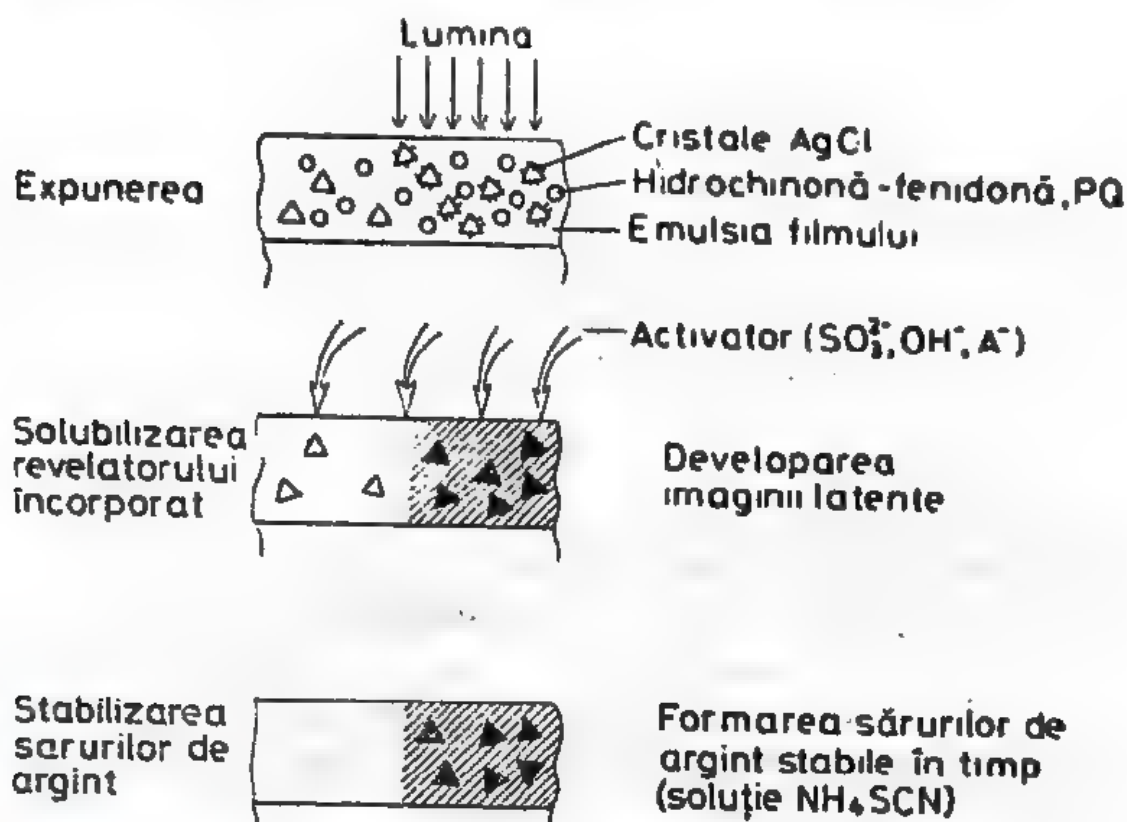


Fig. 8.3. Principiul procesului de prelucrare prin stabilizare.

niu (fig. 8.3, c). Aici clorura de argint este transformată într-un compus inert față de lumină:



Spre deosebire de fixarea obișnuită, care constă în transformarea halogenurii de argint într-un compus solubil ce trebuie eliminat prin spălare, stabilizarea conduce la formarea unui compus ce poate rămâne în strat deoarece nu se descompune sub acțiunea îndelungată a luminii. Ultima operație este uscarea. După baia de stabilizare, spălarea este interzisă, deoarece aceasta ar elimina compusul de stabilizare, permițând emulsiei

să redevină sensibilă la lumină sau la temperatură ridicată. Hîrțile prelucrate prin stabilizare se pot păstra cîțiva ani.

Pentru filme, prelucrarea poate fi continuată prin trecerea circa 10 secunde într-o baie obișnuită de fixator acid și numai apoi urmată de spălarea cu apă. Pentru păstrarea mai îndelungată a filmului fixarea poate fi prelungită pînă la 2—3 minute.

Hîrțile fototehnice cu prelucrare prin stabilizare (poartă de obicei indicativul S: Gevaset SPA 90, Ilfojet PST 95, Papier Photomecanique Kodak Ektamatic, Grade S, Gaftype S și filmele de același tip (Film Eclair RS, Film Eclair Rapide) sînt destinate în principal fotoculegerii. Cîteva soluții de prelucrare prin stabilizare sînt prezentate în tabelul 3.19: Kodak Ektamatic A-10, și S-40, Kodak MX 1048, Activeur Film AF, Activeur Film SF, Stabilisateur Papier SP.

Prelucrarea hîrtilor se face în aparate de format redus (fig. 8.4), prevăzute cu două cuve (activator, sta-

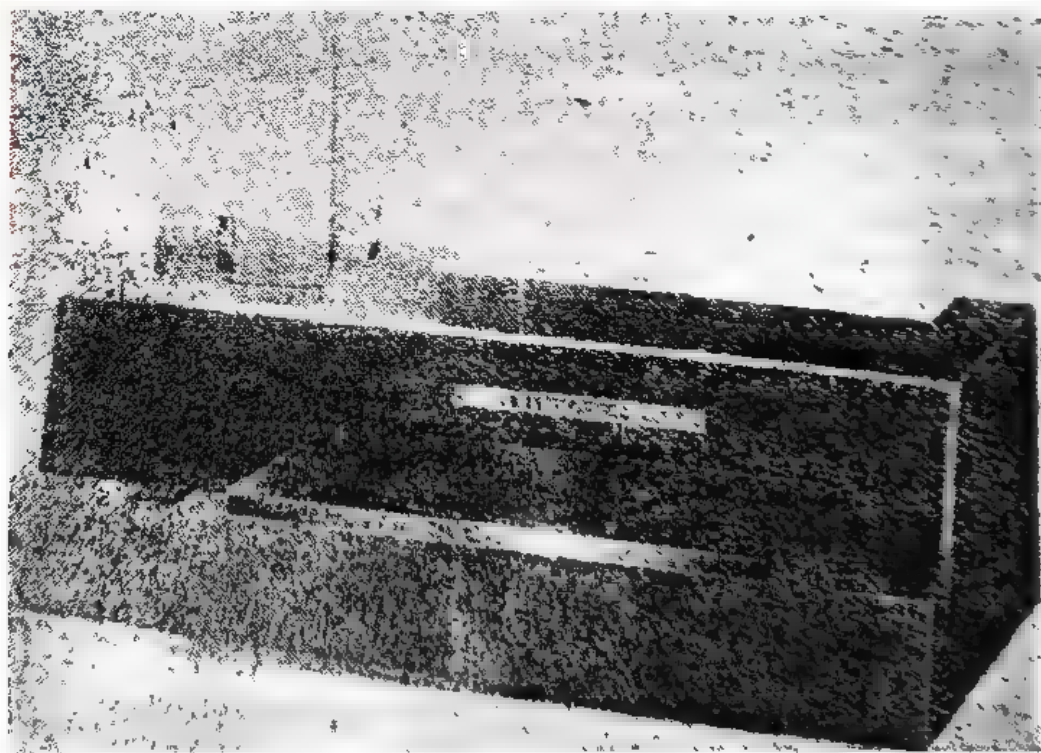


Fig. 8.4. Aparat pentru prelucrarea mecanică prin stabilizare.

bilizator) și eventual cu o unitate de uscare. Aparatele pentru prelucrarea filmelor cuprind încă două cuve destinate fixării suplimentare și spălării. Antrenarea prin aparat se face cu ajutorul unor rulouri de cauciuc, iar prelucrarea totală exceptând uscarea durează 10—30 secunde.

Prelucrarea într-o singură baie sau prelucrarea în baie unică contopește operațiunile de dezvoltare și fixare prin folosirea unei soluții care conține atât agentul de dezvoltare cât și agentul de solubilizare a halogenurii de argint. Operațiile de spălare și uscare nu se modifică.

Compoziția soluției pornește de la aceea a revelatorului obișnuit, la care se adaugă o anumită cantitate de tiosulfat, astfel încât să se asigure caracteristicile dorite pe filmul prelucrat. În cursul prelucrării au loc două procese opuse: pe de o parte reducerea ionilor de argint în jurul germenilor de imagine latentă, pe de altă parte formarea și eliminarea din stratul de emulsie a complexilor solubili de argint. În stadiul inițial al reacției de reducere, are loc o dezvoltare preponderent chimică, dar odată cu solubilizarea și trecerea în soluție a ionilor de argint (direct din halogenură sau prin echilibru din complexii tioargentici) dezvoltarea este în totalitate de tip fizic. Ca urmare a modului de formare, depozitul de argint este mai compact, nemaipăstrând structura filamentară specifică dezvoltării chimice. Imaginea formată conține de câteva ori mai mult argint decât o imagine similară cu aceeași densitate optică obținută prin procedeul convențional de prelucrare [3].

Procesul de prelucrare este influențat de compoziția băii și de condițiile de lucru, de natura materialului fotografic:

— Compoziția băii de dezvoltare nu poate fi indicată printr-o rețetă unică, universală care să acopere toate tipurile de emulsie, dar aceasta trebuie aleasă

astfel încît să se asigure un echilibru între vitezele reacției de dezvoltare și reacției de fixare [4]. Modificarea acestora în anumite limite, prin rețeta soluției, trebuie să asigure pentru fiecare emulsie menținerea contrastului și densității optice dorite: cu cît este mai mare viteza reacției de reducere (revelatorul mai activ) cu atît mai mare trebuie să fie acțiunea de solubilizare (fixatorul mai activ) și invers [3, 5]. Pentru exemplificarea compoziției băii unice se dă următoarea rețetă:

apă distilată	700 ml
hidrochinonă	15 g
sulfat de sodiu	50 g
fenidomă	10 g
alaun de aluminiu și potasiu	18 g
hidroxid de sodiu	18 g
tiosulfat de sodiu	110 g
apă pînă la	1000 ml

— Temperatura afectează în mod diferit procesele de dezvoltare și de fixare. Scăderea acestora sub valoarea normală va micșora mai mult viteza reacției de fixare. La temperatură mai ridicată, viteza reacției de reducere crește mai repede decît aceea a fixării, astfel că viteza dezvoltării, contrastul, densitatea de voal cresc.

De asemenea este interesant de semnalat că agitația soluției nu produce modificarea procesului deoarece ambele reacții sînt amplificate în egală măsură.

— Natura emulsiei fotosensibile intervine prin comportamentul diferit al cristalelor de halogenură de argint la reacția de reducere și fixare. Spre exemplu, tipul halogenurii influențează viteza fixării, aceasta scăzînd în ordinea: AgCl, AgBr, AgI [3].

Filmele pentru lumina ambiantă sînt destinate lucrărilor liniare și lith prin contact într-o ramă prevă-

zută cu sursă de lumină ultravioletă. Limitarea exclusivă la rama de contact, este determinată de faptul că lentilele sistemului optic din aparatul de fotoreproducere rețin radiațiile u.v.

Filmele pot fi manipulate într-o încăpere cu lumină galbenă, lumină provenită de la un bec cu incandescență sau chiar lumina zilei lipsită de radiațiile solare directe [6, 7].

Emulsia filmului este de tip convențional cu săruri de argint (Kodak RL Contact și RL Dupli, Du Pont Bright Light, Agfa Gevaert DL 515 p, 505 p, 535 p, tabelul 1.2) sau lipsite de săruri de argint (tip Cronalith).

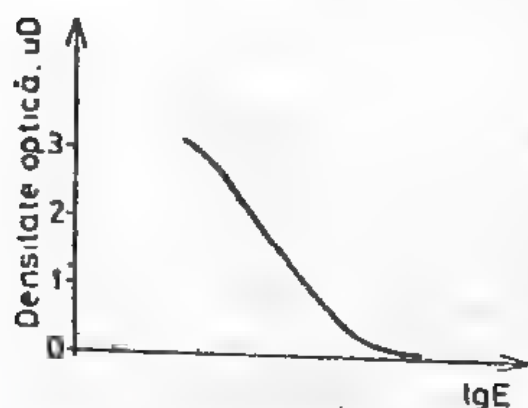


Fig. 8.5. Curba caracteristică la filmele reversibile tip „duplicating”.

Grosimea emulsiei este relativ mică și radiațiile u.v. produc numai impresiunea stratului superficial superior, astfel că detaliile liniare, punctele de raster prezintă o bună rezoluție.

Prelucrarea filmelor sensibile în domeniul radiațiilor u.v. se face în revelatori obișnuiți de tip lith, liniari sau semiton („rapid exces” de tip metol-hidrochinonă, M-Q).

Filmele reversibile sînt destinate obținerii duplicatelor, adică a unor imagini de același tip cu cele de pe filmul care se reproduce. Se obțin astfel imagini pozitive sau negative pornind direct de la imagini pozitive și respectiv negative [7].

Emulsia acestor filme este astfel concepută încît să situeze regiunea de solarizare în domeniul expunerilor optime pe filmul reversibil (fig. 8.5) [8].

Filmele de tip reversibil (Gevalith Duplicating Kodak Super Speed Duplicating, Litex RD 610 p, Cronar Contact Reversal etc. se prelucrează în revelatori liniari sau lith.

BIBLIOGRAFIE

1. Caractère, 28, nr. 8/9, 1977, p. 77.
2. Caractère, 28, nr. 10, 1977, p. 70.
3. Keelan, H. S. The Journal of Photographic Science, 5, 6, 1957, p. 144.
4. Levy, M. Photographic Science and Engineering, 2, 1958, p. 136.
5. Swing, R. W., Barry, S. A. Photographic Science and Engineering, 4, 3, 1960, p. 173.
6. Pallmar, K., Briebrich, W. Fachhefte Bulletin Technique, 1, 1979, p. 36.
7. Prospecte tehnice.
8. Teicher, G., Handbuch der Fototechnik, VEB Fotokinoverlag, Leipzig, 1972.

9.

ATELIERUL DE FOTOREPRODUCERE

Așa cum era firesc, la fiecare capitol acolo unde era cazul, s-au dat informații referitoare la modul de realizare a prelucrării filmelor și hîrtilor fototehnice. Acest capitol nu are decît rolul de a crea privirea de ansamblu ce va permite legarea detaliilor disparate și rezolvarea logică a problemelor ridicate de practica prelucrării în atelierul de fotoreproducere. În afara mijloacelor de prelucrare automată, se vor face referiri și asupra laboratorului de preparări, mijloacelor manuale de prelucrare și protecția muncii.

9.1. LABORATORUL DE PREPARĂRI

Prepararea soluțiilor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile, pe baza rețetelor sau din produsele comercializate sub formă de pudră, trebuie realizată într-o încăpere separată (eventual în cadrul laboratorului uzinal), prevăzută cu dotările necesare manipulării substanțelor chimice [1, 2]. Obținerea soluțiilor de lucru din lichidele concentrate comercializate se face în cadrul atelierelor de fotoreproducere, în dispozitivele anexe ale mașinilor automate de prelucrare sau direct în tasele de lucru.

În capitolele anterioare s-au făcut referiri la modul și condițiile de preparare, în continuare urmînd numai să se sugereze condițiile privind amenajarea în-

căperii laboratorului, dotarea și condițiile care trebuie asigurate pentru efectuarea operațiilor de recepție a materiilor prime și preparare a soluțiilor de prelucrare.

1) *Încăperea* trebuie să aibă mărimea necesară dotării laboratorului cu mobilier tehnologic, aparatură, dispozitive și amenajări specifice, ustensile de laborator, reactivi de analiză și substanțe pentru prepararea lărea periodică cu detergenți a depunerilor formate datorită evaporării soluțiilor, antrenării pulberilor chimice, fumului de la becurile cu gaz etc. Podeaua se prevede cu gresie și eventual cu un covor de plastic în dreptul locurilor de muncă. Încăperea necesită ventilație generală sau cel puțin cu ferestre directe spre exteriorul clădirii; în ambele situații, prezența nișei cu ventilație locală este obligatorie. Se prevede de asemenea canalizare, alimentare cu apă și evacuare la chiuveta de laborator și la sifonul de pardoseală, alimentare cu gaz metan și curent electric.

2) *Dotarea laboratorului* trebuie să asigure gama de operații necesare pentru recepționarea materiilor prime, adică a substanțelor ce intră în componența rețetelor cît și pentru prepararea propriu-zisă a soluțiilor de prelucrare. Recepția se face în conformitate cu standardele și normele interne de produs specificate în tabelul 9.1 [34]. În principal în dotare intră :

— Mobilierul tehnologic — specific laboratoarelor de chimie, format din : mese cu dulap, sertare, poște și blat din gresie sau faianță, dulapuri pentru păstrarea sticlăriei și unor reactivi, scaune.

— Aparatura, dispozitivele și amenajările specifice cum ar fi : balanța și cântarul (precizie $\pm 0,001$ g și respectiv ± 1 g), agitatoare mecanice și magnetice, becuri de gaz pentru calcinări la temperaturi înalte și reșouri electrice cu plită pentru încălziri moderate, etuvă cu încălzire pînă la 200°C , baie termostatăă, centrifugă pentru separări de precipitate, dispozitiv pentru producerea de apă distilată sau deionizată (facultativ în funcție de „duritatea locală” a apei), pH-me-

Tabelul 9.1

Substanțe chimice folosite în prepararea soluțiilor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile

Nr. crt.	Substanța chimică	Formula chimică și greutatea moleculară	STAS sau N.I. de produs	Echivalentul *) pentru 100 g de substanță	Observații
1	2	3	4	5	6
1	Acetat de sodiu	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ G.m: 154,1	tehn: STAS 2087-1971	—	Cristale incolore, inodore; solubil în apă sau alcool. La 120°C pierde apa de cristalizare; p.t. 319°C.
2	Acid ascorbic	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ G.m 176,12			Pulbere cristalină, albă; solubil în apă rece (1:4) foarte puțin în apă caldă (1:0,8) în alcool, acetonă p.t. ≈ 189 —190°C. Vitamina C, anti-scorbutică.
3	Acid boric	H_3BO_3 G.m 61,84	tehn: STAS 339-4969		Cristale incolore, transparente, lucioase. p.t. $\approx 160^\circ\text{C}$. Solubil în apă rece (1:18) în apă caldă (1:4). Acid slab.
4	Acid citric	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ G.m 210,14			Cristale albe, solubil în apă (133% la rece), în alcool absolut (76% la 15°C) în eter (2,2% la 15°C); p.t. 210-14°C.
5	Acid sulfuric	H_2SO_4 ; G.m 98,082	fumans STAS 3101-74		Lichid uleios, incolor; 100% ch pur $d=1,83$; fumans (oleum) $d=1,85$.

6	Alaun de aluminiu	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ G.m 474,38			Cristale incolore, parțial solubil în apă, insolubil în alcool p.t. 89°C.
7	Alaun de crom	$KCr(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ G.m 499,43	tehn. N.I. 616/ C.I.P. 1975	96 g Alaun de crom și amoniu	Cristale octaedrice, violet închis sau pulbere; solubil în apă (24% la 25°C); p.t. 89°C.
8	Alaun feriamoniacal	$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ G.m 283,04			Cristale cubice, izomorfe; solubil în apă
9	Amoniac soluție	NH_4OH ; G.m. 34,05	tehn: STAS 448-1967		Lichid incolor cu miros caracteristic.
10	Azotat de argint	$AgNO_3$; G.m. 169,8	STAS 8682-70		Cristale incolore, rombice; la contactul cu substanțe organice le înnegresc (Ag); solubil în apă; p.t. 208,05°C; se descompune la 440°C. Nitrat de argint.
11	Azotat de uranil	$(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ G.m. 502,18			Cristale galbene-verzi, solubil în apă, alcool, acid sulfuric p.t. 60,2°C; se descompune la 100°C.
12	Bicarbonat de sodiu	$NaHCO_3$; G.m. 84	tehn. STAS 1050-76		Pulbere albă, solubil în apă

*) Conține cantitatea echivalentă ce poate înlocui în rețetele soluțiilor de prelucrare 100 g substanță din coloana 2.

Tabelul 9.1 (continuate)

1	2	3	4	5	6
13	Bicromat de potasiu	$K_2Cr_2O_7$; G.m. 294,21		85 g Bicromat de amoniu; 100 g Bicromat de sodiu	Cristale triciclice, mari, roșii-portocalii; p.t. 338°C; solubil în apă (4,9% la 0° și 102% la 100°C); insolubil în alcool
14	Bisulfid de sodiu	$NaHSO_3$; G.m. 104,07			Cristale monociclice, albe, lucioase, inodore cu miros de SO_2 la depozitare îndelungată; f. solubil în apă. Prin încălzire dă $Na_2S_2O_5$. Se oxidează în aer dând Na_2SO_4 . Sulfid acid de sodiu.
15	Bromură de potasiu	KBr ; G.m. 119,01	N.I. 495/CIP-1975	82 g Bromură de amoniu; 116 g Bromură de sodiu cristalizat.	Cristale cubice, inodore; solubilă în apă (53,48% la 0°C și 102% la 100°C), greu solubilă în alcool, eter; p.t. 730°C.
16	Carbonat de potasiu	K_2CO_3 ; G.m. 138,21		76 g Carbonat de sodiu anhidru; 200 g Carbonat de sodiu cristalizat	Cristale monociclice, albe; solubil în apă (111,5% la 20°C) insolubil în alcool; p.t. 897°C. Potasă.
17	Carbonat de sodiu — anhidru	Na_2CO_3 ; G.m. 106	tehn: STAS 5250-76	130 g Carbonat de potasiu; 270 g Carbonat	Praf alb. stabil în aer; pentru 853°C; solubil în apă (12,58% la 20°C) cu dega-

	cristalizat	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ G.m. 276,16		de sodiu cristalizat 50 g Carbonat de potasiu; 37 g Carbonat de sodiu anhidru	jare de căldură. Sodă calcinată. Cristale monociclice, incolore, transparente; p.t. $34,5^\circ\text{C}$. Pierde apa de cristalizare prin încălzire ($12-15^\circ \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $35-40^\circ \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sau chiar prin ședere la aer. Sodă. Cristale cubice, incolore, delicvescente; solubile în apă, greu solubile în alcool; p.t. $634,5^\circ\text{C}$. <i>Este foarte toxică</i>
18	Cianură de potasiu	KCN; G.m. 65,11	STAS 10621-76 și N.I. 620/CIP 1975		Cristale cubice, incolore, deliquescente; solubile în apă, greu solubile în alcool; p.t. $634,5^\circ\text{C}$. <i>Este foarte toxică</i>
19	Clorură de amoniu	NH_4Cl ; G.m. 53,3	teh: STAS 10305-75	140 g Clorură de potasiu	Cristale cubice sau octaedrice, incolore; solubilă în apă, greu solubilă în alcool; p.t. $73,4^\circ\text{C}$. La 350°C se disociază termic (HCl și NH_3). Țipirig.
20	Clorură de cobalt	CoCl_2 ; G.m. 129,85			Cristale albastre; sublimează; solubilă în apă, alcool, metanol.
21	Clorură de mercur — mercurioasă	Hg_2Cl_2 ; G.m. 472,14			Cristale tetragonale albe; insolubilă în apă regală și azotat de mercur; p.t. 302°C . Se mai numește calomel. Nu este toxică.
	— mercurică	HgCl_2 ; G.m. 383,7			Cristale rombice incolore sau pulbere albă; solubilă în apă, alcool, eter; p.t. 276°C . Este toxică.

Tabelul 9.1 (continuare)

1	2	3	4	5	6
22	Clorură de sodiu	NaCl; G.m. 58,45		91 g Clorură de amoniu; 127 g Clorură de potasiu	Cristale cubice incolore, solubile în apă (37,7% la 0°; 39,12% la 100°C) greu solubilă în alcool și amoniac lichid; p.t. 801°C. Sare de bucătărie.
23	Diethylenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; G.m. 106,12			Lichid incolor, higroscopic, inodor, cu gust dulce, p.t. $-6,5^\circ\text{C}$; $d_{20}^{20} = 1,118^\circ$, solubil în apă, alcool, eter, acetonă, glicol, insolubil în benzen, tetraclorură de carbon.
24	Dimetil formamidă	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ G.m. 73,16	N.I.604/CIP 1975		Lichid incolor; p.t. -61°C p.f. $152,8^\circ\text{C}$. $d_{15}^{15} = 0,953$
25	Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; G.m. 46,07	tehn: STAS 9953-74		Lichid incolor, f. mobil, inflamabil; solubil în apă, dizolvanți organici: ∞ ; p.t. $78,3^\circ\text{C}$; $d_{15}^{15} = 0,798$.
26	Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CCH}_2\text{OH}$; G.m. 62,07	tehn: STAS 8899-71		Lichid siropos, dulce; p. solidif. -17°C . p.f. 197°C . $d_{15}^{15} = 1,1176$; Solubil în apă, alcool: ∞ , în eter (1:200).
27	Feniconă	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$; G.m. 162,191	N.I. 497/CIP 1975		Pudră albă sau alb-gălbuie, solubilă în apă în prezența

28	Fericianura de potasiu	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; G.m. 329.25	N.I. 494/CIP 1975	sulfitului; 1 fenil 3 pirazolidona.
29	Formaldehidă bi-sulfid de sodiu	$\text{NaHSO}_3\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	uz. fot: NIMICH C.I.I.Ch. Craiova	Cristale roșii; ușor solubilă în apă, insolubilă în alcool.
30	Formol	Soluție 37% formaldehidă gaz în apă cu 10—15% metanol (antipolimerizant)		Cristale albe sau pulbere; solubilă în apă.
31	Fosfat de potasiu	K_3PO_4 ; G.m. 212.27		Lichid incolor, cu miros înepător, iritant; solubil în apă, alcool, acetonă. La rece se tulbură (se formează trioximetilen); $d=1,075-1,085$. Formalină.
32	Hidrochinona	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$; G.m. 110,11	tehn: STAS 10503-76 și NI. 493/CIP-1975	Cristale rombice, incolore, deliquescente; greu solubil în apă rece; solubil în apă caldă când hidrolizează, insolubil în alcool.
33	Hidroxid de potasiu	KOH ; G.m. 56,10		Cristale ortorombice, roz-cenușii; se dizolvă în apă caldă, în apă rece în prezența sulfidului, în alcool, eter; p.t. $170-171^\circ\text{C}$; p Dixidroxibenzen.
				Cristale rombice, albe, deliquescente; solubil în apă, alcool, eter; p.t. 360°C . Potasă caustică.

Tabelul 9.1 (continuare)

1	2	3	4	5	6
34	Hidroxid de sodiu	NaOH ; G.m. 40,00	tehn : STAS 98-7		Substanță solidă, albă, higroscopică, deliquescentă; p.t. $321,8^\circ$; solubil în apă (107% la 20°C), în alcool, bază puternică. Sodă caustică.
35	Iod	I ; G.m. 126,91			Cristale brun-închis, aspect metalic; solubil în soluție de iodură de potasiu, clorofom, sulfură de carbon; insolubil în acizi; p.t. $113,6^\circ\text{C}$.
36	Iodură de potasiu	KI ; G.m. 166,02			Cristale cubice, incolor, solubilă în apă, alcool, p.t. 682°C .
37	Metabisulfid de potasiu (denumire comercială)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; G.m. 221,31	uz. fot. STAS 5581-70	86 g Metabisulfid de sodiu; 94 g Sulfid acid de sodiu.	Plăci incolore monociclice; puțin solubil în apă, alcool; la cald se descompune. Denumire chim: piro-sulfid de potasiu.
38	Metaborat de sodiu	$\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; G.m. 83,83		Se poate obține combinând 70g Borax cu 15 g Hidroxid de sodiu; 2,75 g Borax	

39	Metol	$(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{CH}_3)_2$ $\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ G.m. 344,38	N.I. 491/CIP/ 1975		Cristale; solubil în apă rece (1:20), în apă caldă (1:6); greu solubil în alcool; insolubil în eter; p.t. $\approx 260^\circ\text{C}$. (cu descompunere). Se păstrează la întuneric. Sulfat de p-metilaminofenil.
40	Paraformaldehidă	$(\text{CH}_2\text{O})_n$ $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$ G.m. 30,3	tehn: STAS 9757-74		Pulbere albă, cristalină, cu miros caracteristic; solubilă în alcalii diluate, insolubilă în alcool, eter. Depolimerizează la $140-160^\circ\text{C}$. Paraform.
41	Permanganat de potasiu	KMnO_4 ; G.m. 158,03			Cristale rombice, violet închis; solubil în apă, acid acetic glacial, acetonă, metanol; se descompune la $\approx 240^\circ\text{C}$.
42	Persulfat de amoniu	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; G.m. 228,20		118 g. Persulfat de potasiu	Cristale monociclice, incolore sau albe; solubil în apă; se descompune la 120°C . Oxidant puternic.
43	Sulfat ceric	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; G.m. 568,44			Cristale rombice sau monociclice, incolore; puțin solubil în apă.
44	Sulfat de sodiu anhidru	Na_2SO_4 ; G.m. 142,05	tehn.: STAS 2126-69	227 g Sulfat de sodiu cristallizat	Cristale rombice sau monociclice; solubil în apă, glicerină, insolubil în alcool; p.t. 884°C .

Tabelul 9.1 (continuare)

1	2	3	4	5	6
	cristalizat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ G.m. 322,2		44 g Sulfat de sodiu anhidru	Cristale monociclice, incolore, eflorescente; solubil în apă, insolubil în alcool. Peste $32,4^\circ\text{C}$ se dizolvă în propria lui apă de cristalizare; la 100°C pierde toată apa de cristalizare.
45	Sulfit de potasiu	$\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; G.m. 194,3			Cristale monociclice, albe-galbene; solubil în apă, greu solubil în alcool; la cald se descompune.
46	Sulfit de sodiu anhidru	Na_2SO_3 ; G.m. 126,05	uz. fot: STAS 2221/2-9	200 g Sulfit de sodiu cristalizat	Pulbere albă sau cristale hexagonale; solubil în apă, greu solubil în alcool, la cald se descompune.
	cristalizat	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; G.m. 252,16	uz. fot: STAS 221/3-69	50 g Sulfit de sodiu anhidru	
47	Tiocianat de amoniu	NH_4CNS ; G.m. 76,12		110 g Tiocianat de sodiu; 128g Tiocianat de potasiu	Cristale monociclice, incolore, albe, delicvescente; solubil în apă, alcool, acetonă, amoniac, bioxid de sulf; p.t. 159°C ; se descompune la 170°C . Sulfocianură de amoniu. Rodanură de amoniu

48	Tiosulfat de sodiu	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; G.m. 248,2	uz. fot: STAS 1817/1-75 tehn: STAS 1917/2-75	77 g Tiosulfat de potasiu	Cristale monociclice, incolore, eflorescente; solubil în apă, insolubil în alcool se descom- pune la 48,5°. Hiposulfid de sodiu. Anticlor.
49	Tiouree	$\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$; G.m. 76,12			Cristale; solubilă în apă (1:11), alcool, greu solubilă în eter; p.t. 180—182°C. Ticcarba- midă.
50	Trietilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{-(CH}_2\text{OCH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ G.m. 184,2			Lichid incolor; solubil în apă, solvenți organici, hidrocarburi aromatice.

tru sau hîrtii indicatoare cu precizie de 0,5 unități, nișă, chiuvetă de laborator din gresie sau pvc.

— Ustensilele de laborator alcătuite din: sticlărie de laborator — eprubete, pahare Berzelius, vase Erlenmayer, baloane cu fund plat, baloane cotate, biurete, pipete, cilindrii gradați, exicatori, pisete, trompe de apă pentru filtrări, sticle de ceas, pîlnii, densimetre, termometre cu precizie de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, baghete pentru amestecare și agitare manuală; vase din plastic sau sticlă în care se prepară soluțiile propriu-zise; vase de porțelan — creuzete, pîlnii de filtrare pentru trompele de apă, capsule spatule; stativ, mufe, inele; găleți de plastic etc. De menționat că pentru preparări, ca de altfel și pentru prelucrarea filmelor, nu se folosesc vase emailate deteriorate (smaltul sărit).

— Reactivii pentru analiză și substanțele pentru prepararea soluțiilor de prelucrare se păstrează separat. Ordonarea acestora în funcție de anioni, etichetarea și codificarea sticlelor ce le ambalează ușurează munca în laborator. Pentru substanțele cu pondere mare în rețete se mențin ambalajele originale, dar în laborator se admite pentru păstrare numai o unitate de ambalaj sau cantități necesare consumului pentru 1—3 zile.

3) Pentru analiza materiilor prime, așa cum rezultă din standardele și normele de consum, operațiile de analiză și de preparare a soluțiilor de prelucrare sînt specifice chimiei analitice și cantitative convenționale, astfel că dotarea laboratorului trebuie să asigure posibilitatea: dizolvărilor la rece și la cald, calcinărilor, filtrărilor simple și prin centrifugare, deshidratărilor, cîntăririlor de precizie, titrărilor volumetrice, măsurărilor de pH, agitărilor continui sau cu intensitate controlată.

Operațiile de preparare propriu-zisă a soluțiilor destinate prelucrării filmelor și hîrtilor fototehnice sînt mai simple necesitînd numai dizolvări și filtrări.

Dizolvarea substanțelor se face fără ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) sau cu încălzire (max. $35\text{—}40^{\circ}\text{C}$, deoarece peste această valoare unele substanțe cum ar fi hidrochinona, tiosul-

fatul, metolul încep să se descompună). Accelerarea dizolvării se obține prin agitare manuală sau cu agitator mecanic. După completarea cu apă la volumul indicat de rețetă, a doua zi după dizolvare (intervalul de timp fiind necesar aglomerării suspensiilor insolubile și stabilizării produșilor ușor oxidabili în contact cu oxigenul din aer) soluția se filtrează printr-un strat tifon-vată-tifon sau prin tifon împăturit de 8 ori. Pentru revelatorii mai pretențioși (de exemplu lith) se poate adopta și filtrarea prin hârtie de filtru banda albă (pori mari).

O grijă deosebită trebuie acordată :

— Spălării vaselor de preparare care se poate face cu : apă și perii sau chimic (amestec cromatic format din 100 ml soluție bicromat de sodiu sau potasiu 30% la care se adaugă treptat 300 ml H_2SO_4 conc, $d = 1,84$; acid azotic concentrat fierbinte pentru reziduuri de mercur ; soluție de amoniac sau tiosulfat de sodiu pentru resturi de clorură de argint ; tetraclorură de carbon, alți solvenți sau detergenți pentru resturi de grăsimi și uleiuri [1]). După spălarea chimică urmează clătirea cu apă obișnuită. Vasele destinate analizelor chimice se vor clăti și cu apă distilată și apoi se vor usca.

— Păstrării soluțiilor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile care e de preferat să se facă mereu în aceleași flacoane sau sticle închise cu dop (de exemplu sticlă de 5 l pentru partea A de la revelatorul lith pentru tasă). Se amintește și aici că urmele de fixatori, slăbitori, întăritori sau alte soluții acide, uleioase, detergenți etc. pot modifica caracteristicile revelatorului.

Alte detalii în legătură cu prepararea soluțiilor de prelucrare pot fi extrase din capitolele anterioare.

9.2. ATELIERUL DE PRELUCRARE A FILMELOR

Sucesiunea prelucrării filmelor și hîrtilor foto-tehnice poate fi realizată pe cale manuală, prin folosirea unor tase ce conțin o cantitate mică de soluție și

asigurarea unor amenajări ce conduc, în anumite limite, la constanța dezvoltării. Acesta este însă un procedeu „artizanal”, prelucrarea fiind condusă după „ochiul experimentat” al operatorului. Prelucrarea automată, introdusă în producție cu circa 15 ani în urmă, este astăzi singura posibilitate de asigurare a unei productivități înalte pentru tehnologiile standardizate de fotoreproducere în condițiile unei eficiențe economice evidente.

9.2.1. PRELUCRAREA MANUALĂ

Prin prelucrarea manuală se înțelege asigurarea de către fotoreproducător a operațiilor de dezvoltare, fixare, spălare, uscare. Mecanismele care permit menținerea constantă a temperaturii sau a agitării și nu asigură succesiunea automată a etapelor prelucrării sau constanța tuturor parametrilor de prelucrare, rămân numai perfecționări în cadrul prelucrării manuale.

De obicei, prelucrarea manuală se realizează în tase ce conțin soluțiile de dezvoltare, fixare, spălare, uscare fiind asigurată într-un dulap special. Constancy parametrilor de dezvoltare se asigură prin contactul exterior al tasei cu o baie de apă termostatăă, prin agitarea revelatorului mișcând într-un anumit mod tase, prin aruncarea revelatorului după atingerea unui anumit grad de epuizare. De asemenea, pentru asigurarea unei dezvoltări constante, fiecare fotoreproducător după experiența pe care o are, aplică câteva „artificii” binecunoscute: compensarea epuizării prin prelungirea treptată a duratei de dezvoltare sau prin creșterea agitării, compensarea creșterii temperaturii prin micșorarea duratei de dezvoltare etc. Este de înțeles că rezultatele sînt de cele mai multe ori nereproductibile, calitatea imaginii prelucrate fiind neconstantă.

Un avantaj al prelucrării în tasă este posibilitatea dirijării dezvoltării — agitare, durata dezvoltării etc. — în funcție de observarea vizuală a formării imaginii la filmele nesensibilizate și ortocromatice, în special a aprecierii formării punctelor mici de raster. Acest avantaj devine însă o armă cu două tăișuri în cazul

unui operator mai puțin experimentat sau al unei producții mari și diversificate.

La prelucrarea manuală, din punct de vedere tehnico-economic, este acceptată necesitatea dotării atelierului cu un complet de dezvoltare numit și bazin de dezvoltare (fig. 9.1). Pentru obținerea performan-



Fig. 9.1. Aspect din atelierul de fotoreproducere.

țelor posibil de așteptat în prelucrarea manuală, condițiile impuse acestuia sînt următoarele :

— Existența compartimentelor pentru plasarea taselor cu revelator, cu soluția de stopare-fixare, cu apa de spălare precum și secțiunea pentru analizarea filmului prin transparență după etapa de spălare.

— Termostatarea apei din compartimentul în care se plasează tasa transparentă cu revelator și iluminarea acestuia pe dedesubt, cu lumină inactivă în scopul urmăririi paginii ce se dezvoltă. Termostatarea realizată prin cuplarea și decuplarea la rețeaua electrică a unei rezistențe de încălzire trebuie să asigure o variație mai mică de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

— Completul de dezvoltare trebuie să mai cuprindă : racorduri pentru alimentarea cu apă și evacuarea comună a soluțiilor și apei consumate ; sisteme de prea-plinuri pentru compartimentul de dezvoltare și spălare ; dulapuri pentru depozitarea taselor de rezervă

și a flacoanelor cu soluții; poliță pentru așezarea cilindrilor gradați, termometrului, ceasul de urmărire a timpului pe durata dezvoltării; lămpi de siguranță.

În cadrul prelucrării manuale pot fi amintite și dotările cu mobilier tehnologic ale atelierului de foto-reproducere și retuș. În afara dulapurilor, meselor și scaunelor ergonomice, mai sînt necesare:

— Masa de retuș care în principal cuprinde blatul format din sticlă opalină sau mată iluminat uniform pe dedesubt, perdea laterală pentru ecranarea parțială a luminii de zi, un mic bazin cu apă pe una din laturile sale (facultativ).

— Bazinul de retuș care cuprinde cel puțin un loc de muncă cu două compartimente: pentru așezarea taselor cu soluții de slăbire sau întărire și pentru examinarea prin transparentă a filmelor iluminate pe dedesubt inclusiv spălarea acestora cu apă curgătoare.

— Dulapul pentru uscarea filmelor. Acesta se plasează de obicei în afara încăperilor de lucru, pentru evitarea inconfortului provocat de zgomotul ventilatorului.

9.2.2. PRELUCRAREA AUTOMATĂ

Este realizată în mașina automată de prelucrare numită impropriu și mașina automată de dezvoltare. Pentru a fi într-adevăr utilă procesului de producție în contextul tehnologiilor standardizate, mașina automată de prelucrare trebuie să asigure: prelucrarea completă a materialelor fotosensibile (uscat-uscat), controlul dezvoltării prin posibilitatea de corecție permanentă a parametrilor de influență, o exploatare relativ simplă.

1) **Prelucrarea completă** constă din introducerea în mașină a filmului expus-uscat și ieșirea filmului prelucrat-uscat (fig. 9.2) [5].

Deplasarea filmului între secțiunile de prelucrare este realizată de sistemul de valuri transportoare angrenate printr-un sistem de roți dințate nemetalice, acționate de un motor electric cu turație reglabilă și de piesele de ghidare între perechile de valuri sau între secțiunile de prelucrare (fig. 9.3 [5]. Pe lângă condițiile

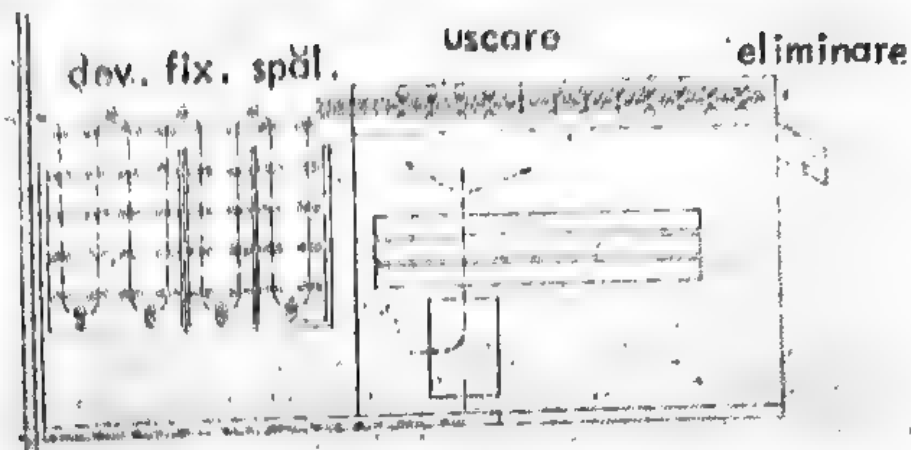


Fig. 9.2. Sistemul general de transport al filmului și secțiunile de dezvoltare, fixare, spălare, uscarea și eliminarea unei mașini automate de prelucrare.

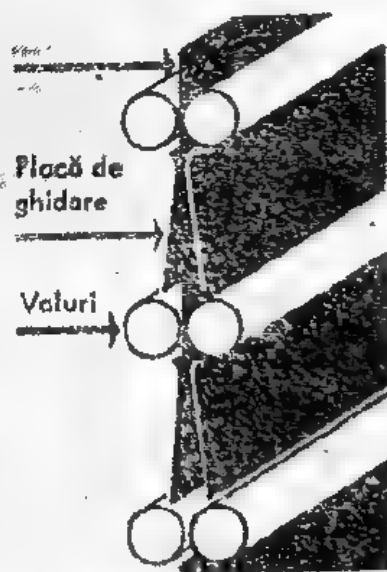
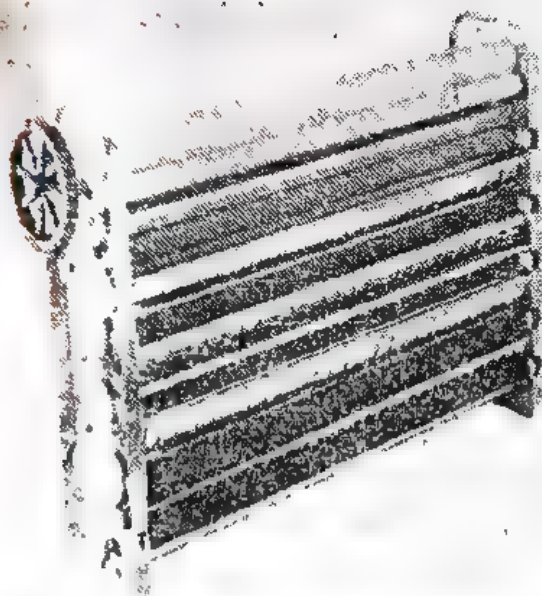
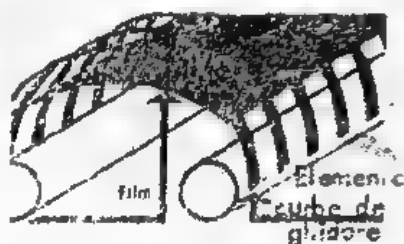


Fig. 9.3. Dispozitivul compact — rack — ce se introduce în fiecare din cuvele mașinii și principiul de antrenare a filmului prin perechile de valuri și de ghidare cu elemente plane sau curbate.

stricte de rezistență la medii corozive și prelucrare mecanică în limite stricte de toleranță, valurile (nylon, rășini fenolice) trebuie să permită transportul uniform și pe aceeași direcție a materialelor fotosensibile cu grosimi diferite și cu straturi de emulsie în stare gomflată ce nu permit compresiuni puternice, frecări, tensionări pe direcții preferențiale. Potențiometrul de reglare a turației motorului permite alegerea la panoul de comandă a duratei optime de dezvoltare exprimată direct în secunde sau indirect prin viteza de transport a filmului în cm/s. Scurtarea sau lungirea duratei de dezvoltare modifică în același sens trecerea filmului prin celelalte secțiuni ale mașinii. Fiecare secțiune a mașinii poate cuprinde una sau două cuve în funcție de lungimea dorită a traseului urmat de film.

— Temperatura constantă a revelatorului în secțiunea de dezvoltare se obține printr-un circuit exte-

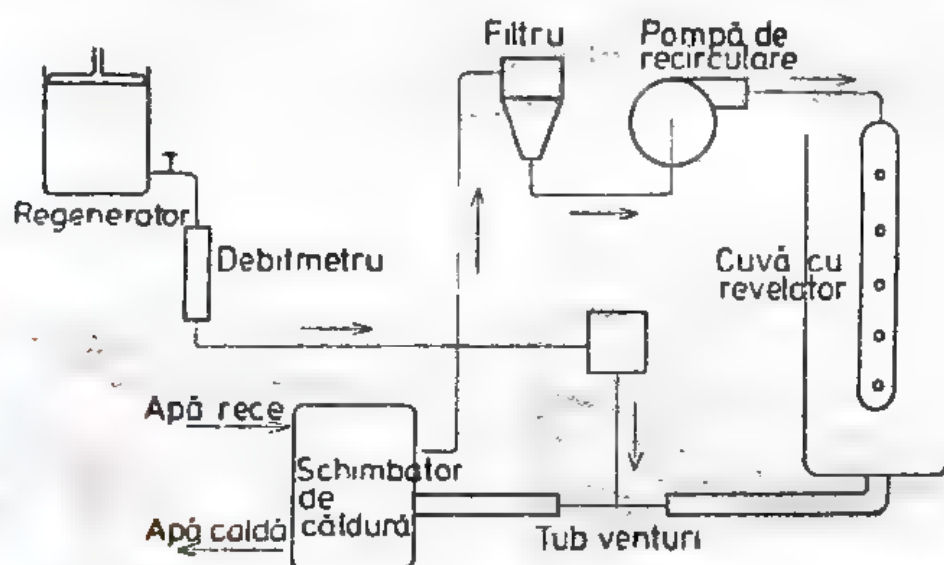


Fig. 9.4. Sistemul de reglare a temperaturii și de alimentare cu soluție pentru regenerarea revelatorului.

rior format din pompă, conducte, filtru, schimbător de căldură. Acesta din urmă poate fi încălzit cu ajutorul unei rezistențe electrice sau răcit de un refrigerant în funcție de comanda primită de la un termostat care compară temperatura revelatorului din cuvă cu cea fixată la panoul de comandă al mașinii (fig. 9.4) [5]. În

cazul în care apa din rețeaua de alimentare a întreprinderii este în mod constant mai rece decât revelatorul, schimbătorul de căldură poate fi alimentat continuu cu apă și încălzit prin comandă proporțională *. Apa încălzită poate fi folosită în continuare și în secțiunea de spălare a filmelor.

Regenerarea revelatorului și eliminarea diferențelor de concentrație în cuva de dezvoltare se asigură de asemenea prin amestecarea în circuitul exterior. Introducerea soluției de regenerare în circuitul descris mai sus poate fi făcută cu un circuit secundar prevăzut cu ppmoă proprie sau prin aspirație naturală cu tub Venturi ** (fig. 9.4), situație în care cuva cu regenerat trebuie plasată mai sus decât nivelul revelatorului în cuva de dezvoltare. Admisia în circuit a regeneratului se face prin comandă automată, în funcție de suprafața și procentul de înnegrire a filmului prelucrat. Corecția regenerării se face în funcție de indicațiile furnizate prin sistemul de control al dezvoltării. Eliminarea gradientilor locali de concentrație ai produșilor de reacție este importantă în special la prelucrarea lith și se realizează prin colectarea revelatorului din apropierea perechilor de valuri, pe partea de intrare a filmului, adică acolo unde se acumulează preferențial produșii de reacție.

Volumul cuvei de fixare și lungimea traseului prin fixator trebuie să asigure prelucrarea filmelor lith dar și a filmelor sau hîrtilor semiton care au durata de fixare de două ori mai mare. Și pentru această sec-

* Comanda proporțională a încălzirii înseamnă cuplarea la capacitatea maximă a rezistenței electrice pentru abateri mari față de valoarea de temperatură dorită și la capacitatea minimă a rezistenței de încălzire în apropierea temperaturii dorite. Spre deosebire de comanda normală (capacitatea maximă — capacitatea zero de încălzire), se asigură încălzirea rapidă și fără salturi peste valorile dorite de temperatură.

** Micșorarea secțiunii de curgere în condițiile menținerii debitului de lichid are ca urmare creșterea vitezei de curgere și a presiunii de aspirație pe direcția perpendiculară.

țiune poate fi adoptat sistemul recirculării fixatorului pentru micșorarea duratei de fixare și regenerării acestuia, pentru menținerea constantă a plenitudinii fixării.

Secțiunea de spălare este astfel concepută încât să asigure calitatea și plenitudinea spălării într-un timp cât mai scurt. Pentru aceasta s-au adoptat: filtrarea apei și aducerea acesteia la temperatura optimă; creșterea turbulenței la interfața film-apă prin agitarea cu aer comprimat; alimentarea cu apă astfel încât spălarea finală înainte de ieșirea din această secțiune, să se facă cu apă proaspătă; eventual, pentru economisirea apei, formarea unui circuit de recirculare a apei în prima parte a spălării.

Secțiunea de uscare cuprinde un filtru contra prafului, un ventilator suficient de puternic, un sistem local de încălzire a aerului prin reglarea la panoul de comandă a temperaturii optime și menținerea constantă a acesteia într-un circuit de termostatare, un sistem de găuri care asigură răspîndirea aerului pe ambele fețe ale filmului, un sistem de recirculare a aerului cald dirijat în prima parte a uscării. Aerul cald avînd umiditatea relativă ridicată, este evacuat în exterior.

În literatura de specialitate [6, 8] sînt prezentate caracteristicile principale ale unor mașini automate de prelucrare cu specificarea tipului, destinației, capacității cuvelor, sistemului de regenerare și de uscare, debitului de apă, puterii instalate etc.

2) Controlul dezvoltării. Pentru obținerea unei dezvoltări constante s-a arătat că mașina este dotată cu sisteme de termostatare, recirculare și regenerare a revelatorului. Regenerarea se realizează în mod automat prin reglarea unei regenerări de bază (a) și în mod manual prin corecțiile aduse reglajului de bază în funcție de rezultatele obținute la prelucrarea în mașină a unor clinuri de control expuse standardizat (b).

a) Regenerarea de bază se poate realiza pe cale semiautomată sau automată. În primul caz se fixează o anumită rată de regenerare în funcție de procentul de înnegrire apreciat pentru tipul mediu al lucrărilor zilnice, de exemplu 600 ml regenerator/m² film 50% inne-

grire sau 900 ml regenerator/ m^2 film 75% înnegrire. În funcție de suprafața filmului prelucrat (sesizată de exemplu prin rotirea unei roțițe la trecerea filmului) se deschide valva magnetică permițând admisia regeneratului conform ratei prestabilite. Regenerarea automată comandă introducerea în circuitul revelatorului a unei cantități de regenerator în funcție de cantitatea de lumină înregistrată de un sistem electronic cu fotocelulă după traversarea filmului prelucrat.

Senzorul pentru determinarea gradului de înnegrire a filmului este dispus în secțiunea finală de uscare. Corespondența cu indicațiile sistemului electronic de detectare a gradului de consumare a revelatorului se face pe baza unei etalonări prealabile în funcție de sortimentul de film, revelator, tipul imaginii, regenerator.

b) Constanța parametrilor dezvoltării se determină de 1—3 ori pe zi cu ajutorul unui clin de tipul celui din fig. 9.5 ce permite stabilirea activității și contrastului revelatorului. Probleme deosebite pune rege-

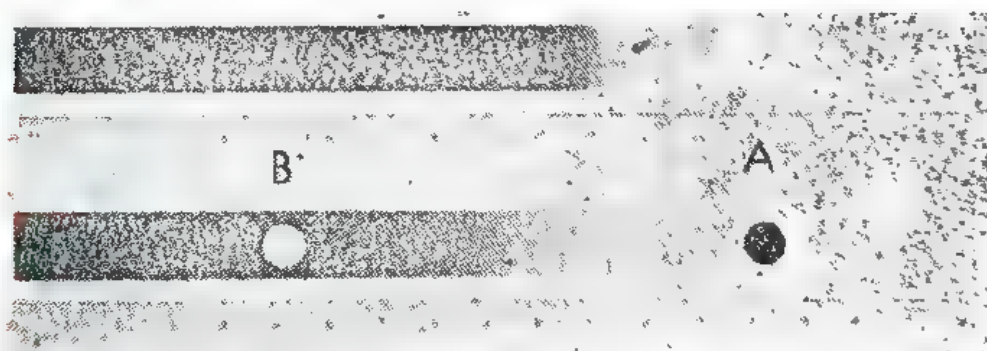


Fig. 9.5. Clinul de control preexpus standard folosit pentru determinarea activității și contrastului revelatorului.

nerarea revelatorilor lith mai sensibili decât revelatorii semiton la epuizarea prin dezvoltare și prin oxidare în prezența aerului.

— Activitatea revelatorului este determinată prin cifra de pe scala de referință corespunzătoare densității optice cu valoarea mică aleasă, spre exemplu la 0,1 uD. Dacă după o perioadă de timp la controlul dezvoltării se constată deplasarea acestei valori spre stînga sau spre dreapta față de reperul stabilit inițial se constată o subregenerare sau respectiv o supraregenerare. În

funcție de mărimea abaterii, se modifică proporțional rata regenerării.

— Contrastul revelatorului poate fi exprimat de diferența pe scala de referință între valorile din dreptul densității mici A și a densității mari B . Densitatea B poate fi considerată la 1,0 uD (90% punct de raster) sau 1,3 uD (95% punct de raster) pentru scala cu raster și 1,8 uD (sau altă valoare) pentru scala în semitonuri. Prin micșorarea intervalului se constată o creștere a contrastului revelatorului iar prin mărirea intervalului o scădere a contrastului. În ambele situații, dacă activitatea revelatorului regenerat se menține constantă, rezultă necesitatea modificării compoziției sau diluției regeneratului. Ca remedii se mai recomandă și înlocuirea cu regenerat a doi litri de revelator din cuva de dezvoltare sau modificarea duratei de dezvoltare în cazul imaginilor în semitonuri. Controlul zilnic al dezvoltării se înregistrează pe o foaie asemănătoare celei din fig. 9.6 prin fixarea valorilor determinate pe scara de referință pentru activitatea și contrastul revelatorului. Sensul abaterii față de valoarea inițială sugerează corecția ce trebuie efectuată regenerării de bază.

Regenerarea ideală ar trebui făcută cu regeneratori care să aibă o anumită compoziție pentru fiecare tip de film și să țină seamă de ponderea epuizării revelatorului prin reacția chimică de dezvoltare și prin oxidarea în prezența oxigenului din aer. Un asemenea sistem de soluție de regenerare, G 9 R Multirange (Agfa Gevaert), conține un regenerat G 9 R L pentru producție mică de film (5—7 m²/zi) și un regenerat G 9 R H pentru producție mare de film (peste 5 m²/zi). În plus sistemul mai cuprinde alte două soluții G 9 AD I și G 9 AD II care se adaugă în anumite proporții pentru reglarea contrastului și compensarea epuizării prin oxidarea cu aerul. De exemplu pentru cantități mici de film prelucrat proporția soluției G 9 AD II este mai mare decât pentru G 9 AD I și invers pentru cantități mari de film prelucrat.

3) **Exploatarea mașinii automate de prelucrare și rezolvarea dificultăților tehnice ce apar** presupune cunoașterea detaliilor de prelucrare a filmelor și hîntilor

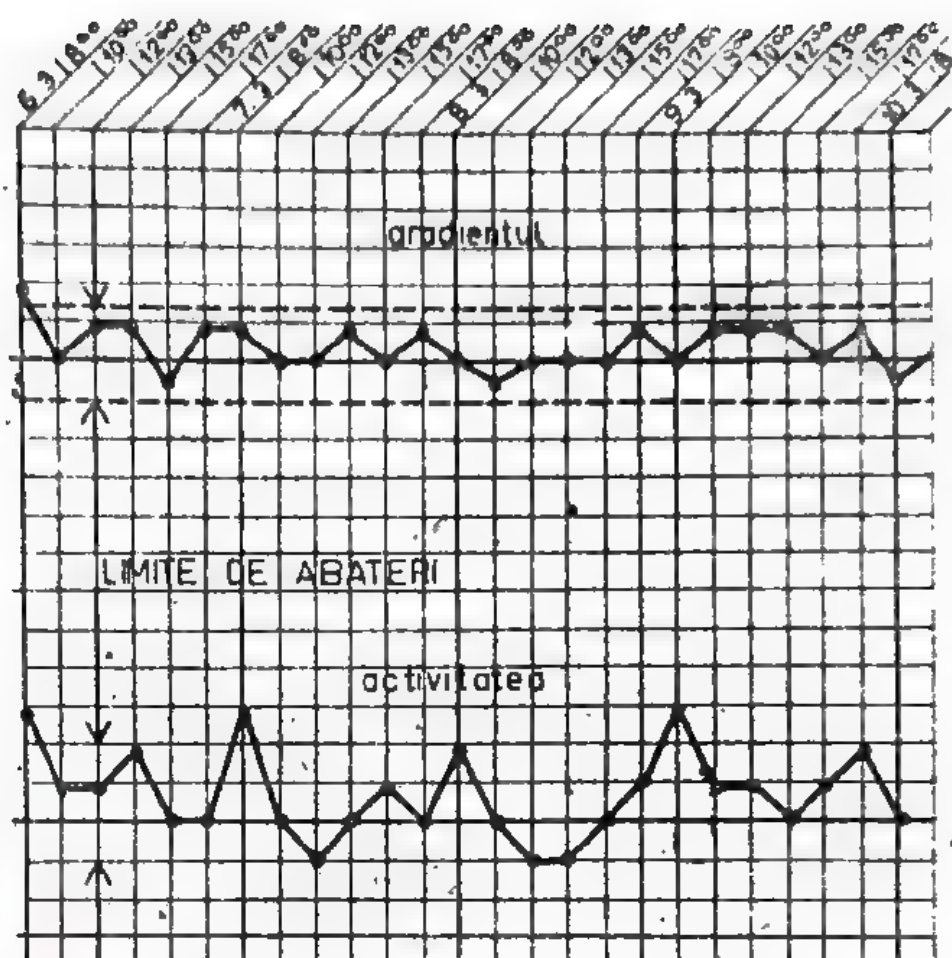


Fig. 9.6. Foaia de înregistrare zilnică a valorilor pentru activitatea și contrastul revelatorului. Se observă zilele în care s-a corectat supraregenerarea sau subregenerarea.

fototehnice prezentate în capitolele anterioare și respectarea indicațiilor din prospectul de folosire a mașinii elaborat de producător. În principal, indicațiile de folosire se referă la instalarea mașinii, la măsurile ce se iau pentru intrarea și menținerea în regim stabilizat, pentru întreținerea periodică a acesteia.

La instalarea mașinii se ține seama de necesitatea alimentării cu apă la presiunea de cel puțin 2 at; canalizării pentru evacuarea apei și soluțiilor; instalației electrice pentru o putere instalată de 5 kw; plasării părții de alimentare a mașinii în camera obscură și a părții de evacuare a filmului într-o altă încăpere în care influența aerului umed, cald, care iese din secțiunea de uscare să nu modifice prea mult microclimatul local; spațiului pentru manipularea și fixarea cutiilor

cu soluții inclusiv cele de regenerare. Înainte de punerea în funcțiune a mașinii este necesară verificarea funcționării tuturor reglajelor și angrenajelor.

Intrarea în regim stabilizat a mașinii se obține în principal prin funcționare în gol, în acest fel asigurându-se: uniformizarea temperaturii și concentrației în toate zonele cuvelor; stabilizarea revelatorului imediat după prepararea și introducerea acestuia în cuvă (acelerarea procesului se obține și prin dezvoltarea a două trel filme expuse total); dezvoltarea uniformă datorită umectării prealabile a valurilor de antrenare neimersate sau imersate parțial în soluție; eliminarea bulelor de aer prinse sub perechile de valuri (acelerată prin trecerea în diagonală a unor bucăți de film); uniformizarea revelatorului după introducerea unei cantități mai mari de regenerant. Menținerea constantă a parametrilor de lucru este posibilă prin efectuarea cu cea mai mare atenție a înregistrărilor pe foaia de control a activității și contrastului revelatorului.

Întreținerea periodică a mașinii automate de prelucrare cuprinde:

— *Întreținerea zilnică* care constă în curățirea cu burete sintetic sau piele a porțiunilor exterioare, ștergerea prafului pe masa de introducere a filmului, curățirea tuturor zonelor în care au avut loc scurgeri, evacuarea peste noapte a apei din secțiunea de spălare.

— *Întreținerea săptăminală* care, pe lângă măsurile de mai sus, constă în: curățirea pereților cuvei și flotorului din cuva de rezervă cu regenerant; efectuarea controlului formării algelor la cuva de spălare; schimbarea filtrelor pentru purificarea revelatorului, apei, aerului; verificarea stării racordurilor, a vitezei de transport; gresarea și efectuarea altor operațiuni conform instrucțiunilor din cartea mașinii.

— *Întreținerea periodică* care se efectuează odată la 6—12 săptămâni. Are rolul de a îndepărta depunerile de pe pereții cuvelor, de pe valurile de antrenare.

În cuva de dezvoltare depunerile sînt formate, în principal, din combinații ale argintului, depuneri gelatinoase-coloidale din emulsia și straturile de pro-

tecție ale filmului: săruri de calciu, produși de oxidare, coloranți din straturi antihalo, resturi provenite din apă sau din extensor. Îndepărtarea acestora se face prin spălare cu o soluție acidă (bicromat de sodiu 20 g, apă 1 l; acid sulfuric 20 cm³ sau bicromat de sodiu 40 g, apă 1 l; 10 g acid amido sulfonic) în 1—2 cicluri la temperatura de 30—35°C, timp de 15—30 minute urmată de neutralizarea cu o soluție bazică de carbonat de sodiu 4—5%.

În cuva de fixare apariția colorației gălbui indică necesitatea evacuării urgente a soluției pe cale de descompunere iar prezența hidroxidului de aluminiu în contact cu o cantitate mai mare de revelator (mediu bazic) poate conduce la formarea de precipitat. Îndepărtarea se obține prin curățire cu o soluție de 5% acid acetic.

În cuva de spălare atenția deosebită se acordă prevenirii formării algelor (depuneri gri-verzui pe pereți și pe rack) prin adausul de algicide în perioadele de refolosire îndelungată. Depunerile de sulfură de argint (culoare brun-neagră pe pereți și pe valuri) se solubilizează cu o soluție specială (tiouree 80 g, acid citric 40 g, apă 1 l) ce trebuie eliminată apoi printr-o spălare repetată cu apă. Depunerile pe canalul de scurgere, formate din precipitarea apei cu scurgerile din preaplinul cuvelor cu revelator și fixator se elimină, înainte de întărirea acestora, cu o soluție de 5% acid clorhidric.

Elementele din oțel inoxidabil sînt atacate de soluțiile de slăbire-întărire, de acizii cu concentrație mai mare de 5%, de fixatorul concentrat și pot fi curățate cu o soluție de 2—5% acid oxalic. Porțiunea atacată se poate pasiva cu o soluție de 20% acid azotic.

9.3. PROTECȚIA MUNCII

Normele de protecție a muncii în domeniul prelucrării filmelor fototehnice se referă la precauțiile ce trebuie avute în vedere la prepararea și manipularea

soluțiilor chimice în laboratorul de preparări și în atelierul de fotoreproducere-retuș.

1) *Laboratorul de preparări.* Măsurile ce se iau la analiza materiilor prime și la prepararea soluțiilor de prelucrare sînt specifice laboratoarelor de chimie [1, 5, 9, 10]. În cazul nostru acestea se referă în principal la prevenirea intoxicațiilor acute (pătrunderea bruscă în organism a unei cantități mari de substanțe), intoxicațiile cronice (acumularea treptată de substanțe), arsurile chimice (de exemplu cu baze sau acizi concentrați) și arsurile termice. În general prepararea soluțiilor de prelucrare a filmelor (cu excepția unor soluții de slăbire-întărire, partea alcalină a revelatorilor lith și soluțiilor de curățire a filmelor după retuș) nu pune probleme speciale.

Normele de protecție a muncii impun :

— Transvazarea soluțiilor iritante, care provoacă arsuri ale pielii, numai cu ajutorul dispozitivelor speciale care previn formarea stropilor și spargerea vaselor.

— Manipularea soluțiilor concentrate și în cantități mari numai după protejarea mâinilor cu mănuși de cauciuc și a ochilor cu ochelari speciali de protecție. În cazul arsurilor chimice se îndepărtează hainele stropite, se spală pielea cu apă și se neutralizează cu soluție de bicarbonat de sodiu 2% (arsuri cu acizi) și cu soluție 2% acid boric sau acetic (arsurilor cu alcalii). După neutralizare se unge cu vaselină cosmetică și după caz se consultă de urgență medicul.

— Respectarea regulii de diluție a acizilor prin turnarea acidului în apă și nu invers. Agitarea manuală sau mecanică la prepararea soluțiilor trebuie să prevină împrăștierea cu stropi.

— Manipularea substanțelor solide sub formă de pulbere, numai după legarea unui tifon curat în jurul nasului și gurii.

— Respectarea igienei personale la locul de muncă prin spălarea cu săpun și apă curgătoare a mâinilor și eventual a zonelor de piele descoperite, înainte de masă și ori de cîte ori se manipulează substanțe sub formă de pulbere. Purtarea halatului de pro-

tecție și a lenjeriei de corp din fibre naturale neinflamabile sînt obligatorii.

— Curățirea meselor de lucru ori de cîte ori este nevoie, curățenia zilnică a încăperii laboratorului inclusiv spălarea pardoselii și aerisirea încăperii, curățenia generală la cel mult două săptămîni prin ștergerea cu cîrpă umezită a mobilierului tehnologic, sticlelor cu reactivi, pereților vopsiți în ulei, geamurilor interioare și oriunde au loc depuneri de pulberi sub formă de praf.

2) *Atelierul de fotoreproducere-retuș.* Măsurile ce se au în vedere la prelucrarea filmelor și hîrtilor fototehnice sînt legate de manipularea soluțiilor chimice și de condițiile specifice de lucru :

— Este preferabil evitarea prelucrării filmelor prin introducerea mîinii în tasele cu revelatori și fixatori. Este interzis contactul soluțiilor cu o rană deschisă, cu o zonă iritată a pielii și cu ochii. Pentru protecție se recomandă folosirea mănușilor de cauciuc, cleștilor din material plastic. Efectul nerespectării acestor indicații se manifestă imediat (a) sau în timp (b).

a) Soluțiile puternic alcaline, în special revelatorii lith, produc deshidratarea pielii. După lucru se recomandă folosirea unui săpun acid.

b) În urma contactului prelungit cu soluțiile ce conțin bicromat, formol, agenți de dezvoltare ca metolul, hidrochinona (efect mai slab decît cei pentru dezvoltarea color) pot apare, în timp, dermatoze. Dacă și după respectarea indicațiilor de protecția muncii dermatozele reapar cu ușurință, se dovedește intoleranța organismului la asemenea substanțe și trebuie întrerupt complet contactul cu acestea.

— Soluțiile de întărire care conțin clorură mercurică și în special cianura de potasiu sînt otrăvuri puternice, astfel că flacoanele ce le conțin trebuie menținute la loc sigur, etichetate, menționîndu-se eventual și cuvîntul „otrăvă”. În timpul manipulării acestora se evită ducerea mîinii la gură, la nas sau la ochi. Este indicată folosirea mănușilor de cauciuc și este interzis

70.
lucrul în cazul când mâinile prezintă iritații, răni deschise.

— Pentru protejarea vederii trebuie evitată trecerea bruscă de la întunericul din camera obscură la lumina zilei. Lucrul la masa de retuș trebuie întrerupt periodic pentru „odihnirea ochilor”. Masa de retuș trebuie prevăzută cu perdele de protecție, „amestecarea” luminii zilei cu lumina artificială fiind contraindicată tehnologic dar și obositoare pentru ochi.

— În atelierul de prelucrare a filmelor trebuie asigurată respectarea permanentă a ordinii astfel încât să nu se producă accidente în timpul lucrului la întuneric.

— Instalațiile electrice trebuie asigurate pentru situația umezirii accidentale cu apă. Legătura cu pământul este obligatorie pentru toate instalațiile electrice din atelierul de fotoreproducere-retuș. În fața întrerupătoarelor, a tablourilor de distribuție a energiei electrice se așează covoare de cauciuc.

— În atelierele de retuș este interzis fumatul în timpul spălării filmelor după retuș (solvenți organici). Datorită formării electricității statice și a posibilității de autoaprindere se recomandă frecarea lentă a foliilor de montaj cu tamponul de vată sau cârpă îmbibate cu solvenții de curățire. Nu se păstrează în atelier cantități mari de soluții inflamabile.

BIBLIOGRAFIE

1. Pincovski, E. *Îndrumătorul laborantului chimist*. Ed. tehnică, București.
2. Ioanesi, N., Conrad, M. *Îndrumătorul laborantului petrolist*. Ed. tehnică, București, 1970.
3. Bălănescu, G. *Dicționar de chimie*, Ed. tehnică, București, 1964.
4. Nenitescu, C. D. *Chimie generală*, Ed. tehnică, București, 1963.
5. Prospekte tehnice.
6. *La france graphique*, nr. 338, apr., 1970, p. 23.
7. *Caractère*, nr. 5, mai 1970, p. 58.
8. *La france graphique*, nr. 340, iun., 1970, p. 40.
9. *Norme de protecție a muncii*, CSCA, București, 1970.
10. *Norme de protecție a muncii*, CCES, București, 1977.

Lei 11



**Editura
tehnică**